UNIVERSITATEA DE STIINTE AGRICOLE SI DE
MEDICINA VETERINARA ION IONESCU DE LA BRAD
IASI
FACULTATEA DE AGRICULTURA
SPECIALIZAREA M.D.R.I.E.A.

I.AVARVAREI, M. VOLF, T. LISNIC

AGROCHIMIE

CURS
VOL. I.

2001

C U P R I N S

Capitolul I
INTRODUCERE IN AGROCHIMIE

1.1. Definitie si obiect.

Agrochimia - constituie o ramura a chimiei, aplicata la agricultura, care se ocupa cu problemele de chimizare a agriculturii.

Prin "chimizarea agriculturii" se intelege, aplicarea pe scara larga in tehnologiile de productie agricola a mijloacelor chimice, in scopul intensivizarii si modernizarii productiei agricole.

Principalele mijloace chimice folosite in agricultura sunt:

- ingrasamintele - care asigura obtinerea productiilor mari la plantele cultivate si sporirea fertilitatii solurilor;
- *amendamentele* - substante cu care se amelioreaza insusirile agrochimice negative ale solurilor;
- *pesticidele* - ce reprezinta substante care asigura protectia chimica a plantelor impotriva bolilor si daunatorilor;
- *substantele regulatoare de crestere* - utilizate in vederea dirijarii proceselor vegetative si de rodire la plante.

Ca obiect de studiu, agrochimia se limiteaza numai la studiul mijloacelor chimice de sporire a productiei agricole si folosirea lor rationala in sistemul sol-planta.

1.2. Etapele dezvoltarii agrochimiei ca stiinta

a) Perioada antica. Aceasta a durat de la sfirsitul comunei primitive pina in evul mediu.

In aceasta perioada stiinta s-a bazat pe observatie, incredere absoluta in simturi si ratiune. In scrierile din aceasta perioada au ramas consemnate unele observatii cu privire la deprinderile practice din agricultura la diferite popoare.

Astfel, grecii antici foloseau cenusa rezultata din arderea resturilor vegetale la fertilizarea ogoarelor; celtii si galii foloseau marna si calcarul pentru ameliorarea insusirilor agroproductive a terenurilor agricole; romanii foloseau gipsul pentru ameliorarea terenurilor agricole si gunoiul de grajd pentru fertilizarea

ogoarelor; chinezii foloseau fecalele si resturile de oase bogate in fosfor pentru fertilizarea terenurilor cultivate.

Popoarele Americii precolumbiene (aztecii, incasii), foloseau depozitele naturale de "guano" bogate in fosfor, la fertilizarea ogoarelor.

b) Perioada evului mediu

In aceasta perioada, progresul in stiinta s-a concretizat prin interesul oamenilor pentru cunostintele experimentale.

Se pot distinge doua etape cu privire la cercetarile asupra nutritiei plantelor in aceasta perioada:

- etapa alchimista medievala (sec. XI-XV) caracterizata printr-un conglomerat haotic de cunostinte stiintifice rudimentare si retete izvorite din practicile de laborator. Explicatiile pe care le dadeau alchimistii procesului de nutritie erau foarte confuze. Singurul alchimist care s-a situat pe o pozitie justa a fost Phillippus Paracelsus, din Hohenheim (1493-1541) care a mentionat in lucrarile sale ca: "sarurile din sol ar reprezenta adevarata hrana pentru plante".

Cea de a doua etapa din perioada evului mediu este aceea a aprofundarii cercetarilor asupra nutritiei plantelor (sec. XV-XVIII). Cucerirea esentiala a stiintelor naturii, in aceasta etapa, consta in adoptarea metodei experimentale.

Desi procesul de nutritie la plante incepe a fi clarificat, in stiinta continua sa domine teoria gresita a " nutritiei plantelor cu humus", formulata de Albrecht Thaer (1752-1828). Conform acestei teorii, fertilitatea solului ar depinde in intregime de humus, singura substanta care poate servi ca hrana plantelor. Deci, la concluzia justa asupra rolului humusului in fertilitatea solului, Thaer i-a asociat, ideea gresita cum ca plantele se hranesc cu humus.

c) Perioada stiintei moderne (sf. sec. al XVIII-lea si incep. sec. al XIX-lea). In aceasta perioada are loc individualizarea agrochimiei ca stiinta.

In 1840, apare lucrarea lui Justus von Liebig (1803-1874) intitulata: Chimia organica aplicata la agricultura si fiziologie - prin care se pun bazele teoriei nutritiei minerale a plantelor.

Liebig, critica teoria nutritiei plantelor cu humus, demonstrind in mod clar ca izvorul de nutritie al plantelor este de origine minerala. El arata ca plantele folosesc pentru nutritie 10 elemente chimice C, O, H, N, P, S, K, Ca, Mg, Fe, din care 7 provin din sol.

Humusul spunea Liebig, rezulta din descompunerea plantelor si prin urmare au trebuit sa existe mai intii plantele si apoi humusul.

Teoria "nutritiei minerale a plantelor" a avut o influenta puternica asupra cercetarii stiintei si practicii agricole.

d) In perioada contemporana, dezvoltarea impetuoasa a stiintei si tehnicii se reflecta pregnant si in domeniul chimizarii agriculturii.

In etapa actuala, agrochimia capata valente noi si anume:

a) - abordarea sistematica a masurilor de chimizare in agricultura, acestea reprezentind o interventie a omului in biosfera. Cu cit creste gradul de intensivizare, cu atit poate deveni aceasta mai agresiva;

b) - optimizarea sistemelor de fertilizare, erbicidare si a altor masuri de chimizare in contextul crizei energetice si de materii prime, dat fiind ca mijloacele chimice introduse in tehnologiile de productie agricola insumeaza peste 60% din totalul energiei fosile care se consuma in agricultura;

c) - limitarea fenomenelor de poluare a mediului ambiant, in care scop agrochimia trebuie sa gaseasca noi surse de fertilizare a solului, sa inlocuiasca pesticidele cu toxicitate mare, sa elaboreze procedeele tehnologice de valorificare a biomasei vegetale, a dejectiilor si a namolurilor care rezulta din decantarea apelor uzate orasanesti, etc.

In tara noastra, primele cercetari fundamentale referitoare la folosirea ingrasamintelor, apartin marelui agronom Ion Ionescu de la Brad (1818-1891).

Lucrari cu referiri la folosirea ingrasamintelor au mai fost scrise de M. Draghiceanu (1883), Vlad C. Munteanu si Corneliu Roman.

In anul 1904, a fost tiparita prima " Chimie agricola" din tara noastra, scrisa de Buescu-Pana (1833-1904), profesor la scoala superioara de agricultura si silvicultura de la Herastrau, infiintata in 1883.

Odata cu infiintarea Institutului de geologie (1906), se organizeaza si sectia de agrogeologie, condusa de marele pedolog Gh. Murgoci (1872-1925).

In anul 1928, ia fiinta Institutul de Cercetari Agronomice din Romania (ICAR), in cadrul caruia se organizeaza si "Sectia de pedologie si chimie a solului". Prin reteaua statiunilor experimentale agricole infiintate in tara sunt organizate experiente cu ingrasaminte pe toate tipurile de sol si la toate plantele cultivate. La Iasi, profesorul Haralamb Vasiliu (1880-1953), fondatorul catedrei de "Chimie agricola" din cadrul Universitatii, efectueaza numeroase cercetari si experimentari in cimp cu ingrasaminte si scrie primul tratat de "Chimie agricola", editat in doua volume (vol. I,1937; vol. II, 1940).

In prezent, serviciul agrochimic din tara noastra este constituit din Institutul de Cercetari pentru Pedologie si Agrochimie (I.C.P.A), din cadrul Academiei de Stiinte Agricole si Silvice (A.S.A.S), un birou de specialitate din Ministerul Agriculturii, si o retea de laboratoare judetene de studii pedologice si agrochimice.

1.3. Legi si principii in agrochimie

a) Principiul restituirii substantelor nutritive

Acest principiu este formulat de J.B.Boussingault (1837), care ajunge in urma experimentarilor la concluzia ca: "plantele consuma din sol substantele nutritive necesare pentru formarea recoltelor, epuizeaza solul in aceste elemente, ceea ce duce treptat la scaderea fertilitatii solului".

De aici necesitatea de a restitui solului, substantele nutritive pentru restabilirea echilibrului de nutritie si mentinerea starii ridicate de fertilitate a solului.

b) Legea minimului, maximului si optimului factorilor de vegetatie

Legea minimului, formulata de Hellriegel (1883), arata ca: "daca unul din factorii de vegetatie (hrana, apa, lumina, caldura) lipseste sau se afla in minim, atunci recolta plantelor depinde de factorul respectiv".

O imagine plastica a acestei legi a fost redata de Liebig, printr-un butoi cu doagele inegale ca inaltime, fiecare doaga reprezentind continutul unui element nutritiv, N, P, K, Ca, Mg, etc. Nivelul maxim al recoltei va fi conditionat intotdeauna de factorul aflat in minim, adica de doaga cu inaltimea cea mai mica.

Legii minimului, i-a fost asociata ulterior - legea maximului - formulata de Wellny, cu urmatorul enunt: "daca unul din factorii de vegetatie se afla in exces, aceasta va influenta nefavorabil asupra plantelor, incit recolta poate deveni egala cu zero".

Intre nivelul minim si cel maxim, se situeaza intotdeauna nivelul optim pentru factorii de vegetatie la plante. Ca urmare G. Leibscher a enuntat "legea optimului" care arata ca: "recolta maxima este posibila de realizat, mai ales atunci cind toti factorii de vegetatie se gasesc in optim pentru plante". De aici necesitatea optimizarii dozelor de ingrasaminte la plante.

c) Legea echivalentei factorilor de vegetatie (egalei importantei).

Aceasta lege deriva din legea optimului si a fost enuntata astfel: "toti factorii de vegetatie sunt la fel de importanti si de necesari pentru plante, indiferent de raportul cantitativ cu care intervin in procesul de crestere si de dezvoltare a plantelor".

Potrivit acestei legi, nici unul din factori nu pot fi substituiti prin alti factori, fiecare avind un rol specific, bine determinat.

d) Legea interdependentei factorilor de vegetatie

Aceasta lege are in vedere faptul ca: "factorii de vegetatie actioneaza in strinsa interdependenta asupra plantelor".

Daca ne referim numai la nutritia plantelor, s-a constatat ca actiunea ingrasamintelor cu fosfor este strins legata de prezenta azotului in sol; absorbtia elementelor nutritive de catre radacinile plantelor este legata de raporturile cantitative care se stabilesc intre ionii din solutia solului.

1.4. Problemele agrochimiei in contextul societatii contemporane

Necesitatea sporirii productiei agricole

Studiile de prognoza arata ca, daca se mentine ritmul de crestere actual, in anul 2040 populatia globului va fi de circa 8,0 miliarde, iar in 2110 de 10,5 miliarde, cresterea cea mai puternica avind loc in tarile in curs de dezvoltare. In etapa actuala, populatia globului creste anual cu cca. 80 milioane locuitori, adica tot atit cit are astazi, Romania, Ungaria, Bulgaria si Grecia la un loc.

Aceste statistici converg catre ideea ca, paralel cu sporul demografic se impune si o crestere corespunzatoare a productiei agricole si alimentare.

Pentru rezolvarea problemei alimentatiei, caile tehnice de care dispune agricultura sunt:

a) - extinderea suprafetelor de teren agricol si in special de teren arabil, prin luarea in cultura de noi terenuri;

b) - sporirea productiei agricole, pe unitatea de suprafata, prin masuri tehnologice de intensivizare.

Chimizarea, factor de sporire a productiei agricole

Dupa studiile intreprinse de F.A.O., se estimeaza ca cca. 30% din alimentele de origine vegetala se datoresc folosirii ingrasamintelor chimice in agricultura.

In medie, o cantitate de 100 mii tone ingrasaminte s.a., aduce un spor de productie care echivaleaza cu recolta ce se obtine de pe o suprafata de 450-500 mii ha.

Gradul de intensivizare a agriculturii unei tari, creste odata si cu cantitatile de ingrasaminte folosite la unitatea de suprafata.

Acest lucru explica de ce tari ca: Olanda, Belgia, Japonia, Anglia, care consuma 450-700 kg s.a. ingrasamint/ha, au indicele valorii productiei agricole cel mai ridicat din lume.

Intensivizarea agriculturii se apreciaza si dupa consumul de ingrasaminte care revine pe cap locuitor. Din acest punct de vedere decalajele in lume sunt foarte mari: 162 kg ingrasamint pe cap de locuitor in Noua Zeelanda, si numai 1,9 kg, in Indonezia.

Chimizarea agriculturii in contextul crizei energetice

Agricultura intensiva de tip industrial se caracterizeaza printr-un consum ridicat de energie.

Analizat pe factori de productie, consumul de energie in agricultura mondiala se prezinta:

- chimizare (ingrasaminte, pesticide) ....34 %;
- mecanizare (arat, semanat,recoltat)..........................20 %;
- transporturi..17 %;
- irigare...11 %;
- cresterea animalelor...8 %;
- conservarea produselor...6 %;
- alte consumuri..4 %.

Resursele energetice, folosite in agricultura sunt de doua tipuri:

- resurse energetice fosile (conventionale, limitate) in care se include: petrolul, carbunii, gazele naturale, energia nucleara, ce se epuizeaza in timp;
- resurse energetice reinoibile (regenerabile sau neconven.) reprezentate prin energia solara, eoliana, hidraulica.

Luind in considerare, toate formele de energie consumata la un hectar pentru cultura plantelor, rezulta in medie 20-25 GJ/ha, ceea ce revine la nivelul intregii agriculturi a tarii aproximativ 250.000 000 G.J.

Capitolul II
BAZELE AGROCHIMICE ALE FERTILIZARII IN RAPORT CU CERINTELE PLANTELOR

Plantele sunt organisme autotrofe care isi produc singure substantele necesare cresterii si dezvoltarii lor din compusi minerali.

Pentru aceasta, intre ele si mediul in care traiesc are loc un permanent schimb de substante si energie.

Schimbul de substante dintre plante si mediu, vizeaza diferitele elemente nutritive pe care acestea le iau din sol in vederea formarii corpului lor, a cresterii si dezvoltarii, in mediu ambiant plantele eliminind substante organice si minerale, gaze, produse ale metabolismului catabolic.

Schimbul de energie se refera la faptul ca, in procesul de fotosinteza plantele utilizeaza o mica parte din energie solara.

Fiecare specie prezinta anumite particularitati in raporturile sale cu mediul ambiant, determinate de evolutia sa filogenetica.

2.1. Compozitia chimica a plantelor

Analizind un organism vegetal, se constata ca acesta este format din:

- *apa,* care reprezinta 70-95 %, din greutatea plantei;
- *substanta uscata,* care reprezinta 5-30 % din greutate si in care se inglobeaza compusii minerali din corpul plantei.

Apa, reprezinta componentul permanent si esential al organismelor vegetale.

Plantele, contin apa in stare libera (apa circulanta), in stare legata, incorporata in tesuturi (apa de constitutie).

Apa indeplineste in plante rolul de regulator termic, in sensul ca protejeaza plantele contra temperaturilor ridicate, datorita caldurii latente de vaporizare si impotriva scaderilor de temperatura, datorita caldurii specifice ridicate.

De asemenea, apa asigura circulatia substantelor nutritive, mentinerea presiunii osmotice a celulelor si creeaza mediul favorabil pentru activitatea enzimelor si desfasurarii proceselor biochimice din planta, etc.

Continutul de apa din plante variaza intre anumite limite, in functie de specie, vârsta, conditiile de mediu in care traiesc si se dezvolta plantele.

Organele tinere verzi si tesuturile fiziologice active contin intotdeauna mai multa apa.

Substanta uscata, reprezinta fractiunea din corpul plantei care ramine dupa eliminarea apei. Ea este constituita dintr-o:

- componenta organica, ce reprezinta 95-99,5% din substanta uscata, si care se descompune in urma calcinarii;
- componenta minerala, ce ramine sub forma de cenusa dupa calcinare.

Componenta organica este formata din: hidrati de carbon, substante proteice, lipide, acizi grasi, pigmenti, vitamine, enzime, etc.

Continutul plantelor in compusi organici, variaza in raport cu specia, soiul, conditiile de mediu si organele plantelor care se analizeaza.

Cea mai mare parte din compusii organici se acumuleaza in organele comestibile ale plantelor (boabe, fructe, seminte, tuberculi), fapt ce justifica si scopul pentru care acestea se cultiva.

Componenta minerala, din substanta uscata contine toate elementele nutritive extrase de planta din sol, cu exceptia azotului, clorului si a unei parti din sulf, care se pierd in timpul calcinarii.

Ea reprezinta 0,5 - 5 % din substanta uscata si constituie cenusa plantelor.

In cenusa plantelor s-au identificat pina la 70 de elemente chimice, ele gasindu-se sub forma de oxizi, deoarece in timpul calcinarii (500-600^{0}C) se combina cu oxigenul din aer. Abunda indeosebi oxizi de K_2O, P_2O_5, CaO, MgO, SiO_2.

Continutul plantelor in cenusa este de asemenea variabil, in functie de specie, virsta, organul analizat, conditiile de mediu, gradul de asigurare cu elemente nutritive.

Majoritatea elementelor care se gasesc in cenusa sunt absolut necesare cresterii si dezvoltarii plantelor si nici unul nu poate fi substituit printr-un alt element.

2.2. Clasificarea elementelor nutritive

Elementele minerale, cu rol de nutritie in procesul de metabolism se pot clasifica dupa urmatoarele criterii:

a) **Dupa cantitatile pe care le consuma plantele**.

Pe baza acestui criteriu, elementele chimice pot fi grupate in mod conventional in urmatoarele categorii:

- macroelemente;
- microelemente;
- ultramicroelemente.

Macroelementele, sunt reprezentate prin elementele chimice pe care plantele le consuma in cantitati relativ mari si care reprezinta 10^{1} - 10^{-2} % din substanta uscata.

Macroelementele se grupeaza la rindul lor in:

- *macroelemente de ordin principal* -C, O, H, N, P, K - care alcatuiesc majoritatea compusilor organici din plante;
- *macroelemente de ordin secundar* - S, Ca, Mg - care iau parte la formarea numai a anumitor compusi organici din plante.

Microelementele, sunt elementele chimice pe care plantele le consuma in cantitati mici si care reprezinta 10^{-3} - 10^{-5} din substanta uscata. Ele mai sunt denumite oligoelemente (oligos = putin) sau elemente catalitice, deoarece majoritatea catalizeaza procesele biochimice din plante.

Din aceasta grupa fac parte: Zn, Mn, Cu, Mo, B, I, Ba, Ag.

Ultramicroelementele, cuprind elementele pe care plantele le consuma in cantitati foarte mici, ele reprezentând 10^{-6} - 10^{-12} % din substanta uscata. In aceasta grupa intra U, Ra, Th, Ac.

b) **Dupa rolul elementelor in metabolismul plantelor**

Dupa acest criteriu elementele nutritive au fost impartite in doua grupe:

Elementele esentiale sunt elementele nutritive care iau parte la alcatuirea compusilor organici din plante sau care catalizeaza anumite procese biochimice.

Ele nu pot fi substituite de alte elemente, incit in absenta lor plantele nu cresc si nu se dezvolta normal. Din aceasta grupa fac parte: C, O, H, N, P, K, Cu, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, B, Ce. La acestea se adauga unele elemente ce sunt esentiale numai pentru anumite specii de plante: Si - pentru orez; Na - pentru plante halofite; Co - pentru varza.

Elementele neesentiale sunt elementele ce pot fi substituite in procesele biochimice din plante. De exemplu: Mo - care activeaza enzimele din grupa nitroreductazelor poate fi substituit de vanadiu (Va).

c) **Criteriul agrochimic de clasificare**

Acesta are in vedere semnificatia elementelor nutritive ca ingrasaminte pentru plante cit si rolul lor in viata plantelor.

Din acest punct de vedere se deosebesc:

- elemente nutritive principale, folosite ca ingrasaminte: N, P, K;

- elemente nutritive secundare, folosite ca ingrasaminte: S, Ca, Mg;

- microelemente, folosite ca ingrasaminte la plante: B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co;

- elemente nutritive functionale, folosite ca ingrasaminte (numai la anumite specii de plante cultivate): Na, Si, Cl.

2.3. Cerintele plantelor in elemente nutritive in raport cu specia si virsta

In cursul ciclului anual de vegetatie, exista mai multe fenofaze, care se caracterizeaza printr-un consum diferentiat de elemente nutritive. Legat de acest lucru in nutritia plantelor se deosebesc trei perioade de consum:

a***) Perioada critica a nutritiei,*** care coincide cu primele fenofaze de crestere si dezvoltare a plantelor. In aceasta perioada, lipsa, insuficienta sau excesul elementelor nutritive, au o influenta hotaritoare asupra productiei.

b***) Perioada de consum maxim*** - cind plantele preiau din sol cantitatile cele mai mari de elemente nutritive.

Aceasta perioada coincide cu fenofaza de crestere intensa a organelor vegetative ale plantelor.

c) ***Perioada de descrestere a consumului*** - cind cea mai mare parte din substantele sintetizate migreaza in fructe, tulpini, ramuri. Aceasta perioada corespunde cu fenofaza de maturare si acumulare a substantelor de rezerva.

In nutritia plantelor exista anumite particularitati, determinate de specie si modul de cultura.

In scopul satisfacerii in optimum a cerintelor plantelor cu elemente nutritive, se impune cunoasterea particularitatilor de nutritie pentru fiecare in parte, respectiv cunoasterea perioadelor critice si a consumului maximum.

Pentru evaluarea cerintelor plantelor in elemente nutritive s-a introdus notiunea de consum specific (Cs).

Prin consum specific se intelege, cantitatea de elemente nutritive de care planta are nevoie pentru a forma o tona de produs principal (boabe, fructe, tuberculi), plus productia secundara aferenta (paie, vreji, coceni, coarde).

Consumul specific la plante s-a stabilit experimental pentru fiecare element nutritiv: consumul specific de azot (Cs^N), consumul specific de fosfor (Cs^P), consum specific de potasiu (Cs^K), consum specific de calciu (Cs^{Ca}), etc, si se exprima in kg element nutritiv per tona de produs.

Consumul specific, variaza in primul rind cu specia, cu soiul, conditiile pedoclimatice si starea de aprovizionare a solului cu diferite elemente nutritive.

La plantele horticole in spatii protejate, consumul specific de elemente nutritive este mai mare, fata de culturile din cimp.

Consumul specific depinde in mare masura de agrotehnica aplicata culturilor, orice masura agrotehnica rationala avind un efect pozitiv in sporirea productiei, contribuind la reducerea consumului specific.

2.4. Absorbtia radiculara a elementelor nutritive din sol

Plantele preiau elementele nutritive prin intermediul radacinii si prin frunze.

Radacina este organul specializat care indeplineste nu numai functia de absorbtie a elementelor nutritive, ci si de sinteza primara a substantelor in procesul de metabolism.

Se cunoaste ca plantele absorb elementele nutritive, numai sub forma de ioni: NO_3^-, NH_4^+, $H_2PO_4^-$, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, forme in care ele se deplaseaza in solutia solului sub influenta fortelor electrostatice.

Principalele surse de ioni nutritivi sunt: sarurile solubile din sol (nitrati, fosfati, sulfati, cloruri), acizi slabi si sarurile lor, precum si coloizii solului (prin schimb cationic).

La nivelul fiecarei celule vii si mediul ambiant, are loc un permanent schimb de substante.

In situatia in care acest flux are loc catre interiorul celulei, fenomenul se numeste absorbtie, iar in cazul când are loc din celula vie catre exterior (mediu), poarta numele de desorbtie.

Cercetarile intreprinse cu ajutorul microscopului electronic si a izotopilor radioactivi, au stabilit ca preluarea elementelor nutritive de catre radacinile plantelor, se datoreaza atit proceselor fizico-chimice care au loc la nivelul membranei celulare cât si proceselor metabolice din interiorul celulelor perisorilor absorbanti.

La organismele vegetale superioare, se considera ca, transportul ionilor nutritivi in celula radiculara se realizeaza prin doua mecanisme independente si anume:

- *absorbtia pasiva a ionilor nutritivi* care are loc fara consum de energie, deoarece deplasarea lor are loc in sensul diferentei de potential electrochimic (de la o conc. > la una <);

-*absorbtia activa sau metabolica a ionilor nutritivi* care are loc cu consum de energie, deplasarea substantelor facindu-se contrar sensului diferentei de potential electrochimic (< la >).

Mecanismul absorbtiei pasive a ionilor

Absorbtia substantelor nutritive se face prin suprafata radacinilor tinere.

Intensitatea maxima a absorbtiei are loc in regiunea pilifera, fiind mai redusa in regiunea neteda si aspra a virfului radacinii.

Membrana, unei celule din zona perilor radiculari, este o membrana scheletica de natura pectocelulozica, cu o grosime de cca. 0,5 microni.

Ea este formata dintr-o retea de microfibrile celulozice, groase de 0,0005µ

Intre acestea ramin o serie de spatii libere intermicrofibrilare care contin substante pectice, acizi organici, molecule de proteine, fosfolipide, etc.

In spatiile libere, intermicrofibrilare ale membranei patrund ionii nutritivi, impreuna cu apa, ca urmare a proceselor de difuziune hidrica si de transpiratie a plantelor.

Fenomenul se constata cu usurinta la scufundarea radacinilor intr-o solutie nutritiva:la inceput ionii sunt absorbiti cu intensitate maxima intr-un timp relativ scurt de 10-15' dupa care absorbtia se desfasoara lent, intr-un timp indelungat.

In, prima faza absorbtia are un caracter “pasiv”, adica nu este influentata de procesele metabolice.

Absorbtia pasiva a ionilor nutritivi este conditionata de existenta asa numitului *spatiu liber.*

Acest spatiu liber este constituit din:

Spatiul liber aparent, reprezinta volumul ocupat de solutia incarcata cu ioni nutritivi care ocupa spatiile libere intermicrofibrilare din peretii celulelor radiculare.

Volumul spatiului liber aparent reprezinta 8-10 % din volumul total al celulelor radiculare .

Ionii patrund in acest spatiu, impreuna cu apa pe calea difuziei hidrice.

Difuziunea are loc de la o concentratie mai ridicata a ionilor, existenta in mediu extern, la o concentratie mai scazuta existenta in peretele celular.

Ionii care au patruns in spatiu liber aparent, pot fi extrasi cu usurinta prin introducerea radacinilor in apa distilata.

Spatiul liber Donnan, este spatiul ocupat de ionii nutritivi, retinuti prin adsorbtie la sarcinile negative ale membranei pectocelulozice si la exteriorul plasmalenei (*fig. I*).

Retinerea este de natura fizico-chimica, ionii neputind fi indepartati prin spalare cu apa distilata. Ei pot fi inlocuiti prin schimb cu alti ioni, cu sarcini asemanatoare.

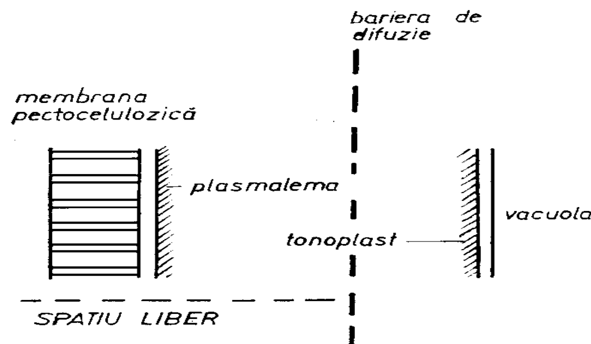


Fig. I Spatiul liber aparent

Procesele prin care se realizeaza absorbtia pasiva a ionilor nutritivi de catre radacinile plantelor sunt:

- antrenarea ionilor odata cu apa adsorbita prin forta de suctiune a radacinilor, care rezulta in urma procesului de transpiratie;
- pe calea difuziei hidrice, determinata de fenomenele osmotice bazate pe legea echilibrului de membrana Donnan;
- pe calea electroosmozei, datorita prezentei la suprafata membranei celulare a unui strat dublu de ioni;
- prin schimburi ionice, bazate pe faptul ca pe suprafata celulelor perisorilor absorbanti si in interiorul lor, exista pozitii de schimb ionic, in special intre ionii de H^+ si ceilalti cationi;

Mecanismul absorbtiei active (metabolice) a ionilor

Absorbtia activa a ionilor nutritivi se desfasoara cu consum de energie metabolica, provenita din respiratia celulara, fapt pentru care intre absorbtia ionilor minerali si procesul de respiratie exista o corelatie pozitiva foarte strânsa.

Pentru explicare mecanismului de absorbtie activa sau metabolica a ionilor nutritivi, au fost emise doua ipoteze

a) Ipoteza transportorilor de ioni

Conform acestei ipoteze se admite ca patrunderea si transportul ionilor minerali in celulele vii, se face prin intermediul unor molecule de substante organice, denumite transportori sau carausi, care se gasesc in membranele plasmatice si in citoplasma si care au functie metabolica asemanatoare enzimelor (*fig. II*).

Transportorii de ioni au sarcini specifice libere de care se pot lega anumite specii de ioni nutritivi.

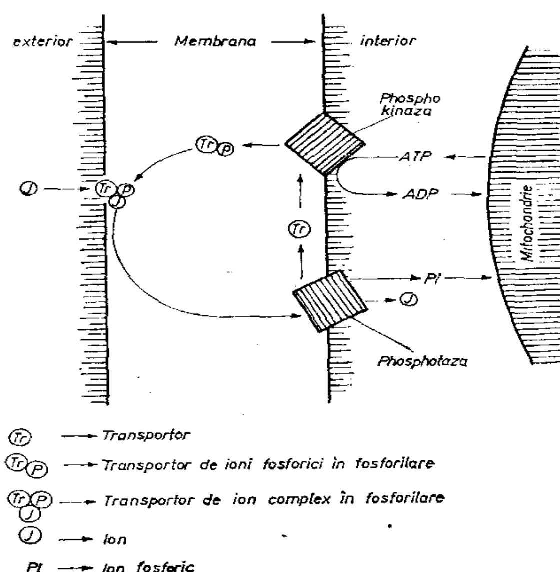


Fig. II Reprezentarea schematica a transportului activ prin intermediul carausilor

Transportorul (CA) fixeaza in mod reversibil un ion (M), de pe fata externa a plasmalenei formind un complex transportor-ion (CA + M).

Complexul transportor-ion, format pe fata externa a plasmalemei, datorita potentialului bioenergetic pe care-l poseda, strabate plasmalena de pe partea sa externa spre partea sa interna.

Pe partea interna a plasmalenei este localizata enzima denumita fosfataza.

Sub influenta acestei enzime, are loc desprinderea gruparii - fosfat - de la transportorul de ioni, in urma caruia acesta isi pierde afinitatea pentru ionul respectiv, ceea ce permite desprinderea si eliberarea lui in citoplasma, carausul devenind acum, inactiv (C.I.).

Reactivarea transportorului, se face cu ajutorul enzimei - fosfochinoza - care desprinde un rest de acid fosforic de la ATP si il trece la caraus, activindu-l.

Acesta, se poate deplasa acum din nou la exteriorul plasmalenei, pentru a repeta operatiunea de transport.

Transportul ionilor nutritivi se realizeaza cu consum de energie, pentru fiecare ion transportat, fiind nevoie de o molecula de ATP.

Procesul este selectiv, in sensul ca o anumita specie de ioni este transportata intotdeauna de un transportor de aceiasi natura.

b) ***Ipoteza pompei de ioni***

Enzimele ATP-aze, care activeaza in membrana citoplasmatica (plasmalema) scindeaza ATP-ul, rezultind ADP, cation fosforil si energie.



$$\text{ATP-ul} \xrightarrow{\text{ATP-aza}} ADP^{-} + (PO_3H_2)^{+} + \text{energie}$$

cation fosforil

Cationul fosforil, fiind instabil, intra in reactie cu apa, dind nastere la hidrogen.



$$(PO_3H_2)^{+} + H_2O \text{ -------- } H_3PO_4 + H^{+}$$

Hidrogenul rezultat, este eliminat spre exterior de catre ATP-aza (pompa de hidrogen).

In felul acesta, citoplasma capata sarcini electrice negative, deoarece radicalul anionic ramine in celula, creindu-se astfel o diferenta de potential electric fata de mediu extern.

Compensarea sarcinilor negative se face prin atragerea diversilor cationi din mediul extern, ce patrund in celula prin porii plasmatici.

Pentru a explica si patrunderea anionilor in celula radiculara, se admite ca ADP^{-} rezultat din scindarea ATP-ului, intra in reactie cu apa, formind ioni de oxidril.



$$ADP^{-} + H_20 \text{ ------------ } ADP + OH^{-}$$

Ionul OH^{-}, este deplasat spre exteriorul membranei de catre caraus, si in schimbul acestuia preia selectiv un anion nutritiv pe care il introduce in interiorul celulei.

Mecanismul pompei de ioni, explica patrunderea in celula radiculara, atit a cationilor cit si a anionilor.

2.5. Stari de aprovizionare cu elemente nutritive

Echilibrul nutritiv al plantelor

Acesta se refera la concentratia si raportul dintre elementele nutritive care trebuie sa existe in solutia solului, pentru a se realiza o nutritie cit mai corespunzatoare cu cerintele biologice ale plantelor.

Intre nivelul productiilor si gradul de aprovizionare a solului in elemente nutritive exista o corelatie pozitiva foarte strinsa.

Un continut scazut in elemente nutritive, atrage dupa sine, un nivel scazut al productiei, in timp ce un continut ridicat presupune o recolta mare.

Aceeasi strinsa dependenta se reflecta si intre concentratia elementelor nutritive in planta si nivelul productiei.

Corelatia dintre concentratia elementelor nutritive in planta si nivelul productiei, a permis separarea urmatoarelor stari ale gradului de aprovizionare a plantei cu elemente nutritive (*fig. III*):

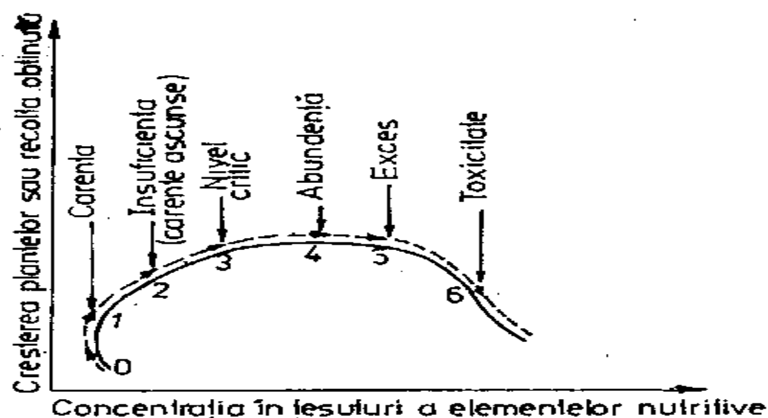


Fig. III Corelatia dintre crestere si concentratia elementelor din planta

Prin ***carenta,*** se intelege starea in care planta este insuficient sau chiar deloc nutrita cu un element, lucru ce influenteaza negativ cresterea si dezvoltarea. Carentele pot fi:

- ascunse, identificate numai prin analize chimice si care se manifesta indeosebi prin scaderea recoltei;

- exteriorizate, sub forma unor simptome relativ specifice pe partile vegetative. In cazul acestora, se modifica culoarea verde a frunzelor, este afectata cresterea lastarilor sau a radacinilor, are loc o cadere prematura a fructelor, etc.

Sunt denumite impropriu, "boli de nutritie", sau "boli neparazitare" - cloroze - , deoarece anumite semne exterioare datorita carentelor sunt asemanatoare cu cele provocate de diversi agenti patogeni, daunatori sau accidente climatice.

Insuficienta este starea de nutritie in care planta este aprovizionata nesatisfacator cu elemente minerale, fapt ce determina scaderi de recolta.

Nutritia normala, reprezinta starea de aprovizionare in optim a plantelor cu elemente nutritive, aceasta satisfacind pe deplin cerintele plantelor, recoltele obtinute fiind maxime.

Momentul de trecere de la nutritia normala la cea insuficienta, poarta numele de nivel critic.

Nivelul critic poate fi definit in mai multe moduri:

- continutul minim in elemente pentru maximul de recolta;

- limita cea mai scazuta a concentratiei unui element la care recolta incepe sa descreasca;

- continutul in elemente la care sporul de recolta dat de ingrasaminte nu mai este rentabil;

Nivelul critic este considerat un criteriu de apreciere a starii de nutritie a plantelor cultivate.

Abundenta (consum de lux), reprezinta starea de nutritie in care concentratia intr-un anumit element depaseste nivelul critic, aceasta acumulindu-se in planta in cantitati mai mari decât cele necesare formarii recoltei maxime, fara a produce insa efecte toxice.

Excesul, reprezinta starea de nutritie in care concentratia unui element depaseste, un anumit nivel, lucru ce produce usoare tulburari fiziologice, histochimice, soldate cu incetinirea cresterii si scaderea recoltei.

Toxicitatea, reprezinta treapta superioara a consumului excesiv, cind in planta se acumuleaza cantitati mari de elemente ce provoaca procese ireversibile care tulbura profund metabolismul normal, determinind moartea plantei.

Toxicitatea se manifesta in primul rind in cazul microelementelor, unde limitele de trecere de la insuficienta la exces sunt foarte restrinse.

TEST AUTOCONTROL:

1. Enumerati principalele componente chimice ale plantelor:

2. Clasificati elementele nutritive conform criteriilor enuntate:

3. Perioadele de consum de elemente nutritive din cursul vegetatiei plantelor sunt:

-
-
-

4. Enuntati posibilitatile de absorbtie radiculara a elementelor nutritive din sol:

5. Enumerati si definiti starile de aprovizionare a plantelor cu elemente nutritive:

Capitolul III
CARACTERIZAREA SISTEMULUI SOL, CA SURSA DE ELEMENTE NECESARE NUTRITIEI PLANTELOR.

3.1. Generalitati

Solul reprezinta mediul de nutritie a plantelor. Din punct de vedere fizic, solul este un sistem eterogen, polidispers, structurat şi poros, alcatuit din trei faze: solida, lichida şi gazoasa. La acestea se mai adauga şi lumea vie a faunei şi microorganismelor denumita - faza vie -, agentul principal al transformarilor din sol, în lipsa caruia solul nu ar fi mai mult decât o roca organo-minerala, poroasa cu însuşiri strict fizico-chimice.

a) ***Faza solida a solului***, reprezinta rezervorul principal de elemente nutritive. Aceasta este constituita dintr-o fractiune minerala într-o proportie de 90-99% şi o fractiune organica, 1-10%.

3.2. Fractiunea minerala

Este reprezentata prin mineralele primare şi secundare, rezultate în urma proceselor de dezagregare şi alterare a rocilor de solificare. Aceste minerale contin cea mai mare parte din cationii nutritivi, precum şi o parte din anionii nutritivi.

Mineralele primare, provin din dezagregarea rocilor eruptive şi metamorfice, predominând cuartul, feldspatii, micele, amifiboli, piroxenii şi olivina. Acestea se gasesc în sol sub forma de particule grosiere, predominant cu diametrul mai mare de 0,2 mm (pietre, pietriş, nisip grosier) şi sub forma de particule fine, monominerale cu diametrul de 0,2-0,002 mm (nisip fin, praf).

Mineralele secundare, rezulta în urma alterarii "in situ" a mineralelor primare, precum şi a rocilor sedimentare. Ele se gasesc în sol sub forma de particule foarte fine cu diametrul mai mic de 0,002 mm, formând argila solului. Constituentii pricipali ai argilei sunt: caolinitul, montmorillonitul, illitul, chloritul, vermiculitul.

3.3. Fractiunea organica

Provine prin acumularea în timp, de resturi vegetale şi animale, aflate în diferite stadii de descompunere sau dispersie coloidala.

Fractiunea organica a solului cuprinde:

- substante organice nehumificate, pe cale de descompunere;
- substante humice, cu greutate moleculara foarte mare care confera solului nuante închise la culoare;
- compuşi organici intermediari, rezultati din descompunerea resturilor vegetale şi animale (acizi organici, aminoacizi, protide, lipide, aldehide, etc).

Caracteristic pentru materia organica a solului, este continua ei transformare sub actiunea factorilor fizici şi chimici, dar mai ales sub influenta microorganismelor. Ea are o importanta deosebita pentru nutritia plantelor, deoarece constituie rezerva principala de azot, asigurând cca. 90% din necesarul plantelor.

Materia organica, mai contine 30-40% fosfor şi 90% sulf din totalul existent în stratul arabil al solului. În acelaşi timp materia organica serveşte ca sursa de energie pentru microorganismele din sol.

b) Faza lichida, este alcatuita de apa din sol, încarcata cu ioni şi gaze (O_2, CO_2, N_2). Ea reprezinta principalul mijloc prin intermediul careia plantele absorb elementele nutritive din faza solida a solului. Aceasta faza trebuie privita sub aspect chimic şi fizic.

Din punct de vedere chimic, faza lichida a solului este alcatuita din substante aflate în stare de dispersie ionica, moleculara sau coloidala, de natura minerala sau organica. Componenta minerala este alcatuita din cationi de H^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+, mai rar Fe^{2+} şi Al^{3+} şi din anionii, NO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-, SO_4^-, OH^-.

Dintre cationi, Ca^{2+}, este de regula în cantitate mai mare. Concentratia medie a fazei lichide este cuprinsa între 40-100 me/l, în functie de sol .

Componenta organica, este reprezentata de partile solubile sau coloidal-dispersabile ale humusului, de produse de metabolism ale microorganismelor, unele secretii ale radacinilor (acid malic, succinic), şi substante organice rezultate în procesul de humificare .

Din punct de vedere fizic, faza lichida a solului este reprezentata printr-o fractiune ce poate fi extrasa, denumita în mod obişnuit - solutia solului - sau solutia solului libera şi o fractiune ce nu poate fi extrasa decât prin procedee speciale (centrifugare, presiune ridicata), numita şi solutia solului legata (retinuta de forte moleculare).

c) Faza gazoasa, este reprezentata prin aerul şi gazele care exista în mod permanent în spatiile libere ale solului. Comparativ cu aerul atmosferic (21%O_2, 72%N_2, 0,003% CO_2), aerul din sol este mai bogat în CO_2 şi N_2 (CAPut!'% O_2, 79%N_2, 0,9% CO_2). Cantitatea de gaze din sol, reprezinta în medie, 5-40% (în volume) în raport cu textura, vegetatia şi agrotehnica folosita.

Optimul capacitatii de aer a solului este în medie de 10%, pentru solurile lutoase, 12% pentru cele argiloase şi 15%, pentru solurile nisipoase.

Intensitatea desfaşurarii proceselor biologice poate fi apreciata şi dupa cantitatea de CO_2, eliberata în decurs de 24 ore. Între cantitatea de CO_2,pe care o degaja solul în unitatea de timp şi fertilitate, este o strânsa legatura; cu cât aceasta este mai mare, cu atât fertilitatea este mai ridicata. CO_2, serveşte la mobilizarea elementelor nutritive din sol.

3.4. Accesibilitatea pentru plante a elementelor nutritive din sol

În functie de disponibilitatea elementelor nutritive pentru plante, au fost stabilite urmatoarele patru categorii:

a) elemente nutritive, aflate în stare disociata în solutia solului, sub forma de cationi şi anioni. Acestea sunt formele cele mai accesibile plantelor. Concentratia lor în solutia solului este foarte mica, de 10^{-2}-10^{-6} %.

b) elemente nutritive sub forme schimbabile, adsorbite la complexul organo-mineral al solului. Din aceasta categorie fac parte majoritatea cationilor schimbabili precum şi anionii fosforului.

c) elemente nutritive neschimbabile, retinute la complexul organo-mineral al solului. În aceasta categorie, intra o serie de cationi, cum sunt cei de Fe^{3+}, greu schimbabili şi inaccesibili plantelor.

d) elemente nutritive, aflate în compozitia mineralelor primare şi secundare din sol, total insolubile şi care nu pot fi preluate direct de plante.

În functie de o multitudine de factori, în sol au loc procese care determina trecerea elementelor nutritive, de la o categorie la alta, fie în sensul micşorarii sau al creşterii acesteia.

3.5. Coloizii solului, factor principal de retinere a elementelor nutritive

Din punct de vedere fizico-chimic, faza solida a solului cuprinde o parte amorfa, de substrat inactiv şi o parte activa, reprezentata prin coloizi .

Coloizii reprezinta acea parte a materiei solului aflata sub forma de particule fine, de ordin coloidal (Φ < 0,1 microni), care prin suprafetele divers încarcate cu sarcini electrice şi cu substante în dispersitate ionica şi moleculara, participa la cea mai mare parte a proceselor fizice şi fizico-chimice ce se petrec în sol, conditionând astfel atât specificul ecologic, cât şi potentialul de fertilitate al solului. În sol se întâlnesc coloizi de natura minerala, organica şi organo-minerala.

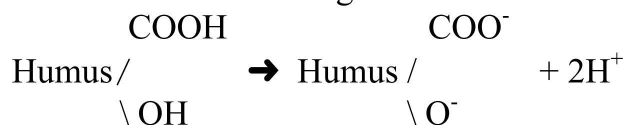
a) Coloizi de natura minerala. Aceştia predomina în sol şi sunt reprezentati, în principal de mineralele argiloase: montmorillonit, caolinit, illit, haloisit, chlorit,etc.

Mineralele argiloase, poseda sarcini electrice şi prin urmare la suprafata lor pot fi retinute elementele nutritive sub forma de ioni. Capacitatea de retinere, depinde de natura mineralului:

80-100 me % în cazul montmorillonitului;
10-40 me % în cazul chloritului;
3-10 me % în cazul caolinitului;
100-200 me % în cazul vermiculitului (illit).

În afara de coloizii minerali de natura argiloasa, în sol exista şi o serie de coloizi minerali (neargiloşi), reprezentati prin oxizi de aluminiu şi fier hidratati.

b) Coloizii de natura organica. Aceştia sunt reprezentati în sol prin substante humice (acizi humici, huminici, fulvici, etc.). Substantele humice au grupari carboxilice care le confera caracterul acid. Prin disociere, ele elibereaza ioni de H^+ şi se încarca cu sarcini electrice negative:



$$\text{Humus}\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} \rightarrow \text{Humus}\begin{cases}COO^-\\O^-\end{cases} + 2H^+$$

Ca urmare a sarcinilor electrice negative, coloizii organici pot retine cationii nutritivi. Capacitatea lor de retinere este mult mai mare, comparativ cu a coloizilor minerali, 150-300 me %.

c) Coloizii organo-minerali. Materia organica a solului, este în majoritatea ei divers legata de materia minerala, formând diferite combinatii, cunoscute sub numele de complexe organo-minerale. Acestea pot fi insolubile, solubile sau dispersate coloidal în apa, fiind afectate diferit de procesul levigarii în profilul solului. Cele mai importante combinatii organo-minerale sunt:

- complexele argilo- humice;
- complexele humico-aluminice;
- complexele humico-ferice.

Combinatiile argilo-humice, sunt caracteristice solurilor biologic active, cu humus de tip mull, apartinînd cernoziomurilor şi solurilor brune roşcate.

Combinatiile humico-ferice şi humiso-aluminice, se formeaza îndeosebi în solurile cu reactie acida, cu humus de tip moder.

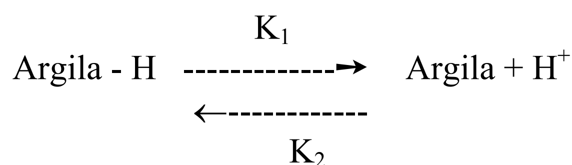
3.6. Potentialul electric al coloizilor din sol

În functie de natura sarcinilor electrice, în sol se disting doua tipuri de coloizi:

- coloizi electronegativi (acidoizi);
- coloizi electropozitivi (bazoizi);

Coloizi electronegativi predomina în complexul coloidal al solului şi sunt încarcati cu sarcini electrice negative. Din aceasta categorie fac parte argilele şi humusul, cu proprietati de acizi slabi, care disperseaza în mediul alcalin şi floculeaza în mediu acid.

Dispersarea de catre ionii de OH^- şi flocularea de catre ionii de H^+, a coloizilor electronegativi, se realizeaza pe baza legilor de deplasare a echilibrelor chimice, argilele putând fi asemuite cu un acid slab.



Daca concentratia ionilor de H^+, din mediu creşte, echilibrul se deplaseaza în sensul K_2 şi are loc flocularea, iar daca creşte concentratia ionilor de OH^-, echilibrul se deplaseaza în sensul K_1 şi are loc dispersarea argilei .

În soluri se pot întâlni, în functie de natura predominanta a cationilor, trei categorii ale complexului coloidal argilos:

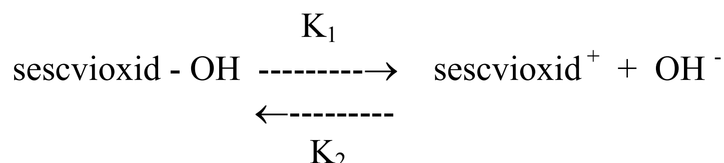
- argile calcice (argila-Ca), care fixeaza ionii de calciu, din solurile calcaroase;

- argile sodice (argila- Na), care fixeaza ionii de Na, din solurile salinizate;

- argile acide (argila- H^+), care se gasesc în solurile sarace în baze.

Coloizii electropozitivi sunt încarcati cu sarcini electrice pozitive şi se comporta ca baze slabe.

Din aceasta categorie fac parte sescvioxizii de fier, aluminiu şi Mn care disociaza în mediu acid şi floculeaza în mediu bazic.



$$\text{sescvioxid - OH} \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} \text{sescvioxid}^{+} + OH^{-}$$

3.7. Potentialul electro-cinetic al micelei coloidale

La baza coloizilor din sol, sta particula coloidala, numita şi micela coloidala.

Micela coloidala este formata dintr-un nucleu central, alcatuit fie dintr-o molecula a substantelor coloidale, fie din mai multe molecule strâns unite între ele, sau poate fi reprezentat printr-un fragment al retelei cristaline a unui mineral (*fig. IV*).

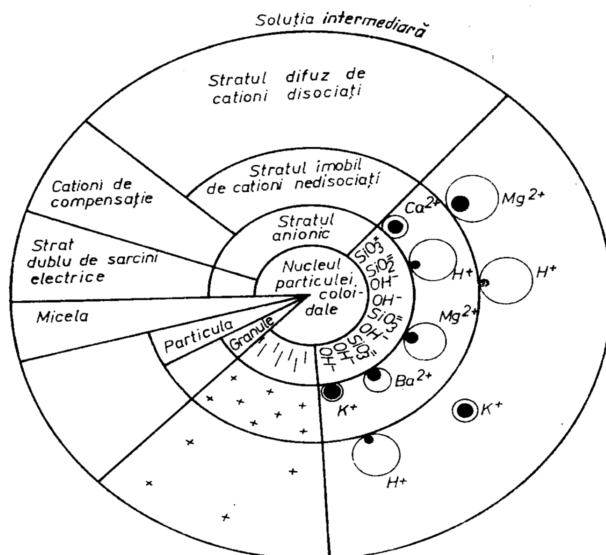


Fig. IV Micela coloidala

La suprafata nucleului, facând parte integranta din el se afla un strat de ioni provenit din molecule partial disociate, sau din reteaua cristalina a mineralului.

Acest strat de ioni, poarta sarcini electrice, de un anumit semn, negativ sau pozitiv şi poarta numele de *strat intern al ionilor* sau *stratul ionilor determinat de potential*. Sarcina electrica a acestor ioni, confera sarcina întregii particule coloidale; daca ionii din acest strat sunt negativi, coloidul este electronegativ, iar daca sunt pozitivi, coloidul este electropozitiv.

În jurul nucleului ionizat, se gasesc alti ioni de semn contrar celor determinati de potential, din care cauza se numesc *ioni compensatori (contraioni)*. Aceştia sunt dispuşi în doua straturi ionice succesive, de densitati şi mobilitati diferite. Primul strat este format din ioni dispuşi dens, puternic legati, formând stratul dens de ioni - *stratul Stern* -, iar al doilea strat este alcatuit din ionii dispuşi difuz, slabi legati, mobili, alcatuind stratul difuz - *strat Chapman*.

Forma micelei coloidale de natura minerala, nu este sferica ci de obicei lamelara sau în placi, dimensiunea orizontala fiind mult mai mare comparativ cu cea verticala.

Pe masura departarii de nucleul micelei, fortele de retinere a ionilor sunt mai slabe. Între stratul difuz de ioni (Chapman) şi solutia libera a solului, exista un echilibru dinamic în ceea ce priveşte densitatea cationilor şi anionilor.

Complexul coloidal al solului, având un caracter predominant acid, absoarbe pentru neutralizarea fortelor sale electrostatice, cationii liberi din solutia solului.

Atunci când prin mineralizare pe cale naturala a materiei organice din sol, sau prin solubilizarea unor substante minerale introduse sub forma de îngraşaminte, apare în solutia solului un exces de cationi, o parte din aceştia sunt absorbiti la complexul coloidal al solului. Pe masura ce plantele absorb o parte din ioni din solutia solului, aceştia nu se completeaza numai prin mineralizarea materiei organice sau solubilizarea îngraşamintelor, ci şi prin trecerea ionilor adsorbiti din complexul coloidal, în solutia solului, pâna la realizarea unui echilibru de schimb

3.8. Procesele schimbului de ioni în sol

Procesele de schimb ionic care se petrec în sol, sunt reactii în mediu eterogen ce se desfaşoara între suprafata particulelor coloidale ale solului şi lichidul care le înconjoara (solutia solului). Principalele procese de schimb ionic sunt:

- adsorbtia cu schimb de cationi;
- adsorbtia fara schimb de cationi;
- adsorbtia cu schimb de anioni.

Adsorbtia cu schimb de cationi

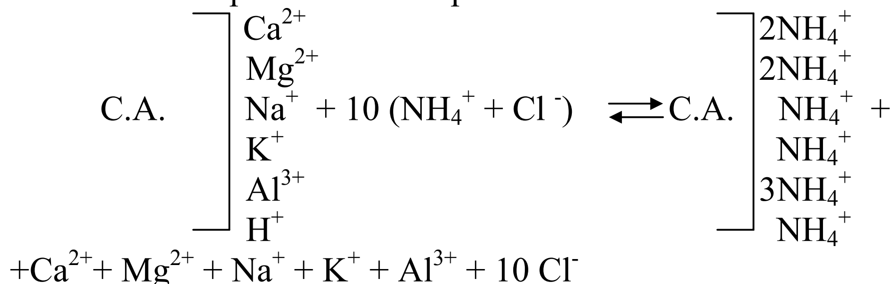
Proprietatea fractiunii coloidale a solului de a retine cationii şi de a-i schimba cu altii din solutiile cu care vin în contact, a fost numita - adsorbtie cu schimb de cationi - sau- adsorbtie polara -, retinerea fiind un fenomen fizico-chimic. Fractiunea coloidala ce poseda aceasta însuşire, de retinere a cationilor prin adsorbtie, a fost denumita *complexul adsorbtiv al solului* iar cationii adsorbiti s-au denumit - cationi de schimb - cationi schimbabili - sau impropriu baze schimbabile .

Procesul de schimb, consta în esenta în doua procese elementare:

- trecerea de ioni din solutie şi fixarea lor fizico-chimica (labila) pe suprafata particulelor coloidale - proces de adsorbtie;

- trecerea în solutie a unor cantitati de ioni, echivalente celor adsorbiti - proces de desorbtie.

Procesul poate fi ilustrat prin urmatoarea reactie:



$$C.A.\left[\begin{matrix} Ca^{2+} \\ Mg^{2+} \\ Na^{+} \\ K^{+} \\ Al^{3+} \\ H^{+} \end{matrix}\right. + 10\,(NH_4^{+} + Cl^{-}) \rightleftarrows C.A.\left[\begin{matrix} 2NH_4^{+} \\ 2NH_4^{+} \\ NH_4^{+} \\ NH_4^{+} \\ 3NH_4^{+} \\ NH_4^{+} \end{matrix}\right. +$$

$+Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^{+} + K^{+} + Al^{3+} + 10\,Cl^{-}$

Acest schimb are loc pina la realizarea asa numitului - echilibru de schimb -.

Suma sarcinilor negative ale C.A., la care sunt retinuti cationii, capabili a fi schimbati cu altii din solutia solului, reprezinta capacitatea totala de schimb cationic (T) si se exprima in me la 100 gr. sol. Procesul de adsorbtie cu schimb de cationi, se desfasoara dupa anumite legi, enuntate pentru prima data de Way si Thompson (1850) si anume:

a) - procesul de adsorbtie cu schimb de cationi, are loc in cantitati echivalente (legea echivalentei). Aceasta inseamna ca pentru fiecare cation adsorbit, trece din complex in solutie, un alt cation de aceeasi valenta sau doi cationi cu valenta de doua ori mai mica.

b) - procesul de adsorbtie cu schimb de cationi, este reversibil. Cationii adsorbiti de particola coloidala, retinuti in stratul difuz, pot fi inlocuiti, de alti cationi, aflati in solutia solului.Schimbul cationic fiind reversibil (<=>)in sol are loc o permanenta o trecere a cationilor in solutia solului, si a celor din solutie in complexul adsorbtiv.reversibilitatea procesului are mare importanta in nutritia plantelor si aplicarea ingrasamintelor.

c) - procesul de adsorbtie cu schimb de cationi, este supus legii actiunii maselor. Conform acestei legi, raportul concentratiei a doua specii de cationi adsorbiti (a) la micela

coloidala, este proportional cu raportul concentratiei acelorasi specii din solutia solului (s). Luind in considerare cele doua specii de cationi, de exemplu ; K^+ si Na^+, conform acestei legi putem arata ca:

$$\frac{[K^+]\ a}{[Na^+]\ a} = k\ \frac{[K^+]\ s}{[Na^+]\ s}$$

unde K = constanta reactiei a carei marime depinde de speciile de cationi.

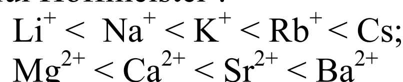
d) - energia de retinere a cationilor prin adsorbtie, creste odata cu masa lor atomica si cu valenta.In functie de masa lor atomica si de valenta, puterea de retinere a cationilor creste astfel: creste retinerea

-------------------------------------→

Grupa cationilor monovalenti:	$Li^+ < NH_4^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs$
(gr. atomica)	6,9 18 23 39 85,5 132,9
Grupa cationilor bivalenti:	$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$
(gr. atomica)	24,3 40 87,6 137,3
Grupa cationilor trivalenti :	$Al^{3+} < Fe^{3+}$
(gr. atomica)	27,0 55,8

Exceptie de la aceasta regula fac ionii de NH_4^+ si ionii de H^+, acesta avind o putere de retinere de 4 ori mai mare decit calciu, si de 17 ori mai mare decit potasiu.

e) - puterea de adsorbtie a cationilor scade, pe masura ce creste gradul lor de hidratare. Cu cit un cation este mai slab hidratat, cu atit va fi mai puternic retinut de complexul adsorbtiv, putind inlocui alti cationi mai hidratati. Dupa gradul de hidratare, cationii monovalenti si cei bivalenti se succed dupa seriile liotrofe ale lui Hoffmeister :



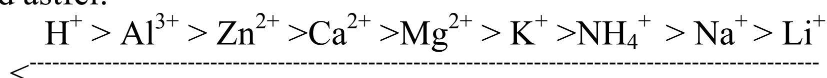
$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs$;

$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$

Deci dintre cationii alcalini, Cs, are cea mai mare putere de scoatere din complex, iar dintre alcalino-pamintosi, Ba.

f) - procesul de adsorbtie cu schimb de cationi, depinde de concentratia solutiei solului. Cantitatea de cationi, de o anumita specie care se deplaseaza din complexul adsorbtiv creste odata cu cresterea concentratiei solului in acea specie de ioni.

Din cele prezentate, se poate desprinde concluzia ca, dupa puterea de retinere a cationilor la complexul adsorbtiv, acestia se succed astfel:



$H^+ > Al^{3+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$

<---

Cel mai usor, va fi deplasat din complex Li, iar cel mai greu H^+.

Adsorbtia fara schimb de cationi

Cationii pot fi retinuti in sol si in stare neschimbabila, adica prin fixare.

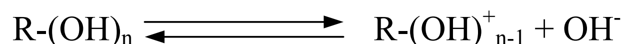
Mecanismul fixarilor, este determinat de existenta mineralelor argiloase cu reteaua cristalina extensibila de tipul 2:1 ca: muscivitul, vermiculitul, illitul, montmorillonitul. cationii de K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, cu raza ionica relativ mare (K^+ = 3,18Å; NH_4^+ = 4,41Å), patrund in spatiile dintre doua pachete, cind solul este umed. Cind solul incepe sa piarda apa, pachetele de strate incep sa se apropie, cationii respectivi raminind fixati in interstrate, trecind astfel in forme greu schimbabile, devenind inaccesibili plantelor. Trecerea lor in forme schimbabile se face in timp. Asa se explica, efectul mai scazut al ingrasamintelorce contin NH_4^+ si K^+, atunci cind acestea se aplica pe soluri cu capacitate mare de fixare (cernoziomuri, cernoziomuri argilo-iluviale).

Adsorbtia cu schimb de anioni a solului

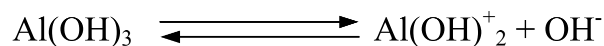
In complexul adsorbtiv al solului exista posibilitatea de retinere si pentru unii anioni. Aceasta capacitate de retinere a anionilor prin procese de adsorbtie, este mult mai scazuta, de numai 1-5%, comparativ cu cea pentru cationi.

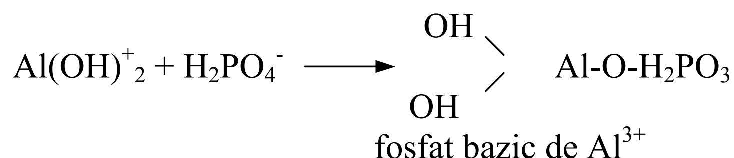
Adsorbtia anionilor se datoreaza in special prezentei in complexul adsorbtiv a unor coloizi cu caracter amfoter reprezentati prin : hidroxizi de fier, de aluminiu si de particulele de caolinit.

Acestea la un pH, sub punctul lor izoelectric, se comporta ca baze, si pot disocia in mediul acid grupari de oxidril (OH^-), retinind in locul lor prin adsorbtie anioni de $H_2PO_4^-$, Cl^-, SO_4^{2-}.



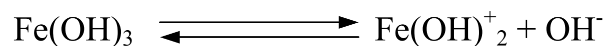
Adsorbtia ionului fosfat $H_2PO_4^-$, de catre hidroxidul de aluminiu se poate prezenta schematic astfel:



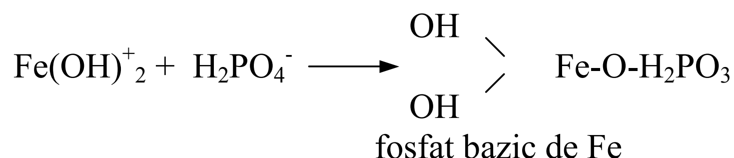


fosfat bazic de Al^{3+}

Retinerea ionului de fosfat de catre hidroxidul de fier, are loc dupa ecuatiile:



$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)^{+}_2 + OH^-$$



$$Fe(OH)^{+}_2 + H_2PO_4^- \longrightarrow \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rangle \; Fe\text{-}O\text{-}H_2PO_3$$

fosfat bazic de Fe

Factorii care influenteaza adsorbtia anionilor sunt:

a) - pH-ul acid favorizeaza retinerea anionilor la complexul adsorbtiv;

b) - concentratia anionilor in solutia solului;

c) - natura coloizilor din sol; mineralele argiloase tristratificate, au capacitate mai mare de retinere a anionilor, comparativ cu cele bistratificate;

d) - natura anionilor; anionii de Cl^-; SO_4^-; NO_3^-, sunt foarte slab retinuti la complexul adsorbtiv, in timp ce anionii $H_2PO_4^-$ si HPO_4^{2-} sunt retinuti mai puternic;

TEST AUTOCONTROL:

1. Descrieti cele trei faze constituiente ale solului:

2. Enumerati categoriile de elemente nutritive in functie de accesibilitatea lor pentru plante:

3. Definiti rolul coloizilor in procesul de nutritie al plantelor:

4. Descrieti micela coloidala:

5. Enumerati legile ce guverneaza schimbul cationic:

Capitolul IV
CORECTAREA REACTIEI CHIMICE A SOLURILOR PRIN AMENDAMENTE.

4.1. Corectarea reactiei chimice a solurilor acide

In tara noastra solurile acide cu utilizare agricola a caror reactie chimica se impune a fi corectata, ocupa dupa cartarile efectuate de I.C.P.A., o suprafata de aproximativ 1.700.000 ha, ceea ce reprezinta 17% din suprafata arabila.

4.1.1.Comportarea plantelor cultivate şi a microorganismelor fata de reactia acida a solului

Plantele se comporta în mod diferit fata de reactia solului, însuşire determinata de codul lor genetic. Majoritatea plantelor cultivate, cresc şi se dezvolta bine în domeniul reactiei slab acide sau neutre (pH = 6,6 - 7,2). Fara a fi strâns legate de o anumita valoare a aciditatii active, plantele de cultura ca şi cele din biocenozele naturale, cresc şi produc normal în anumite intervale de pH, unele mai largi altele mai înguste .

Se constata ca, în general, plantele cultivate suporta mai bine mediul acid decât pe cel alcalin.

Dupa sensibilitatea fata de reactia solului, plantele cultivate pot fi grupate în:

- plante foarte sensibile la aciditate: sfecla pentru zahar şi cea furajera, rapita, conopida, fasole de gradina, migdal, gutui, vişin, care cresc şi se dezvolta bine pe solurile neutre sau slab alcaline, cu pH-ul cuprins între 7,0 - 8,0;
- plante sensibile la reactia acida: floarea soarelui, fasolea, grâu, porumb, mazare, cânepa , spanac, telina, dovlecei, pepene verde, prun, coacaz. Aceste plante se dezvolta foarte bine pe solurile cu reactie slab acida (pH = 6 - 7);
- plante tolerante la aciditate: secara, ovaz, tomate, morcov, vita de vie, mar. Intervalul pH, în care aceste specii se dezvolta bine este mai larg, optimul fiind între 5,5, - 6,0;
- plante foarte tolerante (prefera reactia acida): cartof, lupin, agriş, frag, smeur.

Sensibilitatea speciilor cultivate la reactia acida variaza în functie de vârsta şi conditiile de nutritie.

Reactia solutiei solului influenteaza mult şi activitatea microflorei din sol. Astfel, bacteriile care fixeaza azotul liber din aer se dezvolta cel mai bine la un pH cuprins între 6,5 - 7,5.

Bacteriile nitrificatoare, Nitrosomonas, Nitrospira, Nitrosocystis, au un optim de dezvoltare la un pH de 7,8 (7,8 - 8,6) iar Nitrobacter la 7,1 (6,5 - 7,8). Ciupercile spre deosebire de bacterii prefera un mediu acid.

4.1.2.Influenta reactiei solului asupra nutritiei plantelor

Creşterea şi dezvoltarea plantelor sunt influentate direct de aciditatea solului, prin caracterul de toxicitate al ionilor de Al^{3+} şi Mn^{2+} şi prin efectele ei asupra accesibilitatii elementelor nutritive. Numeroase cercetari efectuate atât în solutii nutritive cât şi pe soluri acide au dus la concluzia ca, aciditatea activa (activitatea ionilor de H^+ în solutia solului) obişnuita în soluri, nu este specific toxica pentru plante. Daca însa pe soluri puternic acide, numeroase specii de plante se dezvolta slab sau pier aceasta nu se datoreaza toxicitatii acizilor sau ionilor H^+, ci întregului complex ecologic al solului, care însoteşte aciditatea accentuata şi puternica, în special prezentei ionilor de Al^{3+} şi Mn^{2+} mobili în solutia solului peste anumite limite, a carentelor unor elemente nutritive precum şi a dereglarilor produse de aciditate în accesibilitatea acestora pentru plante.

S-a constatat ca, sistemul radicular al plantelor cultivate pe aceste soluri se dezvolta foarte slab, studiile anatomice efectuate evidentiind existenta unui mare numar de celule cu doi nuclei în regiunea meristemului vârfurilor radacinilor, acestea indicând inhibarea diviziunii celulare şi deci creşterea în lungime.

Prezenta ionului de aluminiu în exces în solutia solului, determina reducerea absorbtiei altor elemente ca: fosfor, calciu, potasiu, mangan, fier, sodiu, bor precum şi a nitratilor. Amendarea prealabila a solurilor acide, este foarte utila, deoarece se diminueaza continutul de aluminiu, determinând astfel conditii mult mai bune de utilizare a îngraşamintelor cu fosfor şi de creştere a plantelor.

Din punct de vedere al sensibilitatii fata de actiunea toxica a aluminiului, speciile de plante cultivate pot fi clasificate astfel:

- specii tolerante: ovazul şi timoftica;
- specii moderat sensibile: porumbul, lupinul, cartoful;
- specii sensibile: orzul, inul, mazarea, fasolea;
- specii foarte sensibile: sfacla pentru zahar, grâul de toamna, lucerna.

În general, toxicitatea ionilor de Al3+, apare când pH-ul solului în solutie salina 0,1 N de KCl, este mai mic de 5, iar gradul

de saturatie în baze, dupa Kappen mai mic de 75%. Efectul toxic dispare atunci când continutul de aluminiu mobil este sub 1,5 - 2,0 mg la 100 g sol şi $pH(H_2O)$ = 5,75 - 6,0; V_{Ah} = 75 %.

Solurile acide contin şi însemnate cantitati de mangan solubil şi accesibil, cantitati ce cresc odata cu scaderea pH-ului, depaşindu-le frecvent pe cele de aluminiu. Manganul produse şi el efecte de toxicitate, la concentratii foarte variate, în functie de sensibilitatea plantelor fata de acest element în exces. În timp ce aluminiul ramâne în cea mai mare parte în radacini, manganul se acumuleaza mai mult în partea aeriana, fapt ce produce tulburari în metabolismul substantelor proteice şi al glucidelor, simptomele toxicitatii diferind de la o specie la alta, mai frecventa fiind aparitia de pete brune pe frunze. Excesul de mangan în solutie cauzeaza uneori simptome de lipsa a fierului (cloroza).

Solurile acide sunt în general sarace în sunstante nutritive, au grad de saturatie în baze coborât şi o activitate biologica putin intensa, fapt pentru care au circuitul biologic al substantelor întârziat. Ca urmare, fondul de elemente nutritive bazice (Ca, Mg, K) din complex şi din solutia solului este scazut, schimburile complex-solutie decurg în mod defavorabil nutritiei plantelor, iar refacerea rezervei de elemente nutritive se produce foarte lent.

În solurile acide, complexul adsorbtiv este putin saturat cu Ca2+ şi alti cationi bazici, situatie care face putin activa trecerea lor din complex în solutie şi absorbtia lor de catre radacini. Deoarece principalul cation bazic al complexului adsorbtiv este calciu, iar corectarea conditiilor de aciditate a solului şi a nutritiei plantelor se realizeaza tot cu acest cation, aciditatea solului poate fi considerata în primul rând ca o lipsa a calciului în sol.

4.1.3. Criterii pentru corectarea reactiei acide a solurilor

Principalele criterii care stau la baza stabilirii necesitatii corectarii reactiei acide a solurilor sunt:

a) *pH-ul*, determinat în suspensie apoasa la raportul sol:solutie de 1:2,5. Din relatiile dintre gradul de saturatie în baze şi pH, gradul de saturatie în baze şi aparitia aluminiului schimbabil în solutia solului, s-a constatat ca la valori ale pH-ului ≤ 5,8, începe aparitia Al^{3+} schimbabil. Acest lucru a determinat considerarea valorii pH de 5,8, ca valoare limita, indicatoare a necesitatii de amendare a solurilor acide pentru majoritatea plantelor cultivate.

b) *Saturatia în cationi bazici*. Acest indice influenteaza atât reactia solului cât şi un ansamblu de însuşiri fizice şi chimice care conditioneaza starea de fertilitate şi conditiile de nutritie pentru plantele cultivate. La stabilirea gradului de saturatie în baze se face precizarea ca acesta se calculeaza cu ajutorul sumei bazelor schimbabile (SB) şi aciditatii hidrolitice (Ah), indici determinati,

dupa metoda Kappen. Nivelul saturatiei în baze de la care se considera oportuna amendarea este cel al valorilor $V_{Ah} < 75\%$.

Gradul de saturatie în baze, dorit a fi realizat prin amendare are valori diferite, în functie de modul de utilizare a terenului şi de speciile cultivate, astfel:

- 70% pentru pajişti naturale;
- 75% pentru plantatiile pomicole şi viticole;
- 90% pentru asolamentele de câmp fara leguminoase perene;
- 100% pentru asolamente de câmp cu leguminoase perene.

c) *Continutul de aluminiu schimbabil (mobil) din sol.* Nevoia principala de a corecta prin amendare reactia solurilor acide intervine, numai în masura în care acestea contin aluminiu mobil în cantitati uşor dozabile şi anume mai mari de 0,3 me Al^{3+} /100 g sol. Justificat de faptul ca efectul fitotoxic al ionului de Al^{3+} este dependent şi de continutul bazelor de schimb din sol, pentru aprecierea oportunitatii calcarizarii solurulor acide se opereaza cu raportul dintre Al^{3+} schimbabil şi suma bazelor de schimb (Al^{3+}/SB x 100).

Conform datelor experimentale, se considera ca amendarea este eficienta în asolamentele de câmp fara leguminoase perene, atunci când valoarea raportului Al^{3+}/SB x 100 este mai mare de 5, în stratul arat, iar în asolamentele cu lucerna şi trifoi, precum şi pe terenurile destinate culturii legumelor mai mare de 2,5.

În plantatiile pomicole şi viticole, nevoia de calcarizare este reala, daca valoarea raportului depaşeşte 6 în stratul de sol 0-40 cm, ca medie pe 0-20 cm şi 20-40 cm, iar pentru pajiştile naturale, amendamentele calcaroase au eficienta daca valoarea raportului este mai mare de 12.

4.1.4. Materiale utilizate pentru corectarea reactiei acide a solurilor

În scopul corectarii reactiei acide a solurilor, se folosesc o gama variata de produse, care contin calciu sau magneziu, sub forma de oxizi, hidroxizi, carbonati. Aceste materiale pot fi clasificate dupa principiul activ şi origine.

Dupa principiul activ, amendamentele pot fi: amendamente cu calciu, cu magneziu sau cu calciu şi magneziu. Dupa origine materialele folosite pentru corectarea reactiei solurilor acide se pot clasifica în: materiale native şi deşeuri industriale.

Ca materiale native se folosesc:

Piatra de var (agrocalcar) $CaCO_3$. Se obtine prin macinarea rocilor calcaroase naturale, care contin 75-99% $CaCO_3$), respectiv 42-56% CaO. Ca amendament, trebuie sa fie fin macinata, astfel ca 90% din material sa treaca prin sita cu ochiuri de 1,65 mm. Umiditatea trebuie sa fie în jur de 10%.

Se pastreaza la loc uscat, fiind predispusa la cimentare.

Agrocalcarul are culoare alba, cenuşie, roşcata sau galbuie, greutatea volumetrica este de 1,7-2,2 t/m^3; este greu solubila în apa, la 25^o C se solubilizeaza numai 0,014 g $CaCO_3$/l de apa, motiv pentru care actiunea de neutralizare a aciditatii din sol este lenta. Puterea de neutralizare este de circa 90.

Varul ars (nestins) CaO. Se obtine prin calcinarea pietrei de var, cu cel mult 10% impuritati, la temperaturi de 950-1200^o C.

Are o solubilitate mai mare în apa, actiunea de neutralizare a aciditatii solului fiind mai rapida. Se recomanda a fi folosit mai ales pe solurile argiloase. Aplicat pe teren, trebuie amestecat foarte bine cu solul, deoarece în caz contrar absoarbe apa şi CO_2, formând granule cu crusta de $CaCO_3$, care ramân mult timp fara efect asupra aciditatii solului. Fata de piatra de var, prezinta avantajul ca se foloseşte cu 40% mai putin, fapt ce-l face mai eficient. Are dezavantajul ca, în timpul administrarii se depune de corpul muncitorilor având efect caustic. Greutatea volumetrica este de 700-1900 kg/m^3. Puterea de neutralizare este de 150-185.

Varul stins $Ca(OH)_2$. Se obtine din varul ars. Stingerea varului ars se face prin aşezarea lui pe o platforma în straturi alternative de 20-25 cm, care se stropesc cu apa în proportie de o parte la 3 parti var. În final se acopera cu un strat de pamânt sau nisip de 10-20 cm grosime. Are loc o stingere lenta a varului ars, în urma caruia rezulta o pulbere fina de hidroxid de calciu, de culoare alba. Prezinta o solubilitate de 10 ori mai mare decât a $CaCO_3$. Fata de agrocalcar se întrebuinteaza cu 25-35% mai putin; are actiune rapida, fiind din acest punct de vedere aporopiat cu varul ars. Greutatea volumetrica, 700-1200 kg/m^3. Puterea de neutralizare este de 135.

Dolomitul $CaMg(CO_3)_2$. Este un carbonat dublu de Ca şi Mg, continând 54,4% $CaCO_3$ şi 45,6% $MgCO_3$. Pentru a fi folosit ca amendament se macina foarte fin în particule cu diam. < 1 mm, deoarece este mai putin solubil. Datorita continutului în Mg, se recomanda a fi aplicat mai ales în asolamentele cu trifoi, cartof, varza, radacinoase. Valoarea de neutralizare este de 80-110.

Tufurile calcaroase. Sunt reprezentate prin depozite lenticulare, prezente în zonele premontane şi montane, care s-au format prin precipitarea partiala a carbonatului de calciu şi a celui de magneziu, din apele izvoarelor, dupa aparitia acestora la zi. Contin între 80-90% CaCO3. Se prezinta ca o masa spongioasa de culoare gris-deschis, pâna la gris închis, care se faramiteaza uşor. Se folosesc sub forma macinata şi cernuta prin sita cu ochiuri de 2,5-5 mm. Greutatea volumetrica este de 800 kg/m^3.

Valoarea de neutralizare este de 80.

Marna. Este o roca sedimentara care contine între 25-75% $CaCO_3$ la care se adauga şi cantitati mici de $MgCO_3$. Ca amandament are o actiune mai rapida decât piatra de var macinata. Se transporta în câmp toamna, iar primavara se împraştie pe teren şi se încorporeaza în sol. Puterea de neutralizare este de 50-60.

Deşeuri industriale folosite ca amendamente

Spuma de defecatie. Acest deşeu se obtine de la fabricile pentru zahar, în urma purificarii siropului obtinut din sfecla pentru zahar. Prin adaos de $Ca(OH)_2$, saturare cu CO_2 şi filtrare, substantele nazaharoase din sirop precipita. Materialul rezultat, este trecut în bazine deschise, unde $CaCO_3$ format precipita. În general compozitia medie a acestui deşeu este: 31,65% $CaCO_3$, 0,38% azot, 0,81% fosfor (P_2O_5), 0,04% potasiu (K_2O), 15,30% substante organice şi 29,74% apa.

Înainte de folosire, trebuie uscata în platforme, astfel ca sa aiba circa 70% substanta uscata. Este un amendament cu actiune rapida favorizând sporuri de productie de 15-35% chiar în primul an dupa aplicare. Efectul ameliorativ se îmbina cu cel de îngraşamânt. Prin aplicarea unei doze de 10 t/ha, se introduc în sol aproximativ 38 kg de azot şi 81 kg fosfor. Valoarea de neutralizare este de 50.

Zgura de la furnalele înalte. Aceasta rezulta în urma obtinerii fontei brute. În timpul arderii, $CaCO_3$ din minereu trece în CaO, care se combina cu silicati, formând zgura - $CaSiO_3$. Racita la aer, macinata şi cernuta se poate utiliza ca amendament. Contine 20-70% CaO şi 2-20% MgO. Valoarea de neutralizare este de 75%.

Precipitatul de $CaCO_3$, de la industria sodei. Rezulta ca reziduu de la fabricarea sodei. În stare uscata contine: 74% $CaCO_3$, 1,9% $Ca(OH)_2$, 1,6% NaOH, 0,7% SiO_2. Dupa zvântare acest material poate fi folosit ca amendament. Utilizarea lui impune controlul cantitatii de sodiu pe care-l contine şi care nu trebuie sa depaşeasca 1-2%. Are putere de neutralizare de 89.

Carbonatul de calciu rezidual (CCR) de la industria îngraşamintelor complexe de tip nitrofofati. Reziduul obtinut sub forma de $CaCO_3$, are calitati foarte bune ca amendament continând şi azot pâna la 9% sub forma azotatului de amoniu. Valoarea de neutralizare este de 70-80 (echivalent $CaCO_3$).

4.1.5. Valoarea (puterea) de neutralizare a amendamentelor

Un amendament este considerat cu atât mai bun, cu cât o unitate de greutate din el, neutralizeaza o cantitate mai mare din aciditatea hidrolitica a solului. Puterea de neutralizare a amendamentelor este conditionata de natura substantelor ce intra în reactiile de neutralizare şi de gradul lui de puritate. Conventional s-

a stabilit ca amendamentul standard cu care se compara valoarea neutralizanta a materialelor folosite sa fie $CaCO_3$ pur, sau CaO pur, valoarea de neutralizare a acestora fiind considerata 100. Ea este mai mare decît 100% în cazul CaO divers hidratat (170%), oscileaza între 96-98% la diferite calcare macinate fiind cuprinsa între 70-80 la deşeurile industriale şi mult mai mica (13-18%) în cazul marnelor.

Valoarea de neutralizare a oricarui material folosit ca amendament se poate calcula şi în raport de compozitia sa.

4.1.6. Urgenta de aplicare a amendamentelor calcaroase (UCa)

Raportul dintre Al^{3+} schimbabil şi suma bazelor de schimb (SB) ca indicator sintetic al prezentei factorilor nocivi, asociati aciditatii din soluri, serveşte şi la cuantificarea concreta a urgentei de calcarizare (UCa).

Pentru acest lucru se folosesc reactiile de tipul:

$UCa = 4 - 0{,}085 \times \frac{Al}{SB} \times 100$ în cazul paşunilor şi fânetelor

$UCa = 4 - 0{,}18 \times \frac{Al}{SB} \times 100$ în cazul plantatiilor pomicole şi viticole

$UCa = 4 - 0{,}2 \times \frac{Al}{SB} \times 100$ în cazul asolamentelor cu plante de câmp, fara leguminoase perene

$UCa = 4 - 0{,}4 \times \frac{Al}{SB} \times 100$ în cazul asolamentelor cu leguminoase perene şi culturi de legume

În toate cazurile trebuie sa primeasca amendamente calcaroase solurile care au valorile indicelui "UCa" mici şi anume: valoarea "0" - indica urgenta cea mai mare; valorile "1" şi "2", urgenta mijlocie; valoarea "3" indica urgenta cea mai mica, iar valoarea "4" indica faptul ca solul nu are nevoie de amendamente.

Suprafetele cu soluri acide se înscriu în şirul de prioritati pentru calcarizare în ordinea creşterii valorii indicelui UCa.

4.1.7. Stabilirea dozelor de amendamente calcaroase

În acest scop se folosesc o serie de însuşiri chimice ale solului, unele servind la o apreciere calitativa a necesitatii de amendare, altele oferind posibilitatea stabilirii cantitative a dozelor de amendamente necesare corectarii reactiei solurilor acide.

Din prima grupa face parte pH-ul solului, determinat în suspensie salina (KCl 0,1 N), sau determinat în suspensie apoasa .

Din a doua grupa a însuşirilor chimice care permit stabilirea cantitativa a dozelor de amendamente calcaroase mai importante sunt: aciditatea hidrolitica, gradul de saturatie în baze şi suma bazelor de schimb.

Dupa aciditatea hidrolitica (Ah), dozele de amendamente calcaroase se stabilesc cu ajutorul relatiilor:

$$CaCO_3 \text{ t/ha} = \frac{Ah \times 10 \times 50 \times 3.000.000}{1.000.000.000} \times 0,75$$

$$CaO \text{ t/ha} = \frac{Ah \times 10 \times 28 \times 3.000.000}{1.000.000.000} \times 0,75$$

- Ah = valoarea aciditatii hidrolitice a solului, exprimata în me la 100 g sol;

- 10 = factor pentru exprimarea aciditatii la 1 kg de sol;

- 50 (28) = echivalent chimic de neutralizare a $CaCO_3$, respectiv a CaO (mg);

- 3.000.000 = greutatea aproximativa a stratului arabil de sol de pe suprafata de 1 ha, (kg);

- 1000000000 = factor pentru transformarea mg de $CaCO_3$ în t/ha.

Aplicarea dozelor de amendamente calcaroase calculate dupa valoarea Ah, presupune aducerea reactiei solului în domeniul neutru. Dozele de amendamente calcaroase trebuie sa asigure neutralizarea completa şi durabila a aciditatii solului. Aceasta cerinta este satisfacuta pe deplin daca doza de amendamente aplicata este echivalenta cu 3/4 din aciditatea hidrolitica, care aduce pH-ul în domeniul slab acid, favorabil pentru majoritatea culturilor agricole. Din acest motiv valoarea rezultata din calcul se înmulteşte cu 0,75.

Stabilirea dozelor de amendamente calcaroase în functie de aciditatea hidrolitica, la care se adauga reactia solului, sensibilitatea plantelor şi textura (pe adâncime de 0-20 cm), se pot face şi pe cale grafica.

Metoda de calcul a dozelor de amendamente în functie de gradul de saturatie în baze existent, gradul de saturatie în baze dorit a fi realizat şi suma bazelor schimbabile, este considerata ca fiind cea mai riguroasa din punct de vedere ştiintific şi recomandata în sistemul român de analiza agrochimica. Relatia de calcul a dozei de amendamente este:

$$DAC t/ha = SB_i \left[\frac{V_d}{V_i} - 1\right] \bullet 1,5 \bullet \frac{100}{PNA}$$

SB_i = suma bazelor de schimb în solul neamendat (me/100 g sol);

V_d = gradul de saturatie în baze (%) dorit a fi realizat în sol prin amendare;

V_i = gradul de saturatie în baze initial în solul neamendat, (%);

l,5 = coeficient ce rezulta din înmultirea grosimii stratului de sol amendat cu densitatea aparenta şi cu valoarea 0,05;

PNA= puterea de neutralizare a amendamentului utilizat, exprimat în % fata de carbonatul de calciu.

Aplicarea dozelor de amendamente calcaroase se face diferentiat în functie de modul de folosinta a terenului şi de cultura respectiva, V_d, având valorile de 70% pentru paşuni şi fânete, 75% pentru plantatiile pomicole şi viticole, 90% pentru plantele de câmp fara leguminoase perene şi 100% pentru asolamente cu leguminoase perene şi terenuri distinate culturii legumelor.

În mod obişnuit, dozele de amendamente calcaroase, folosite pentru corectarea aciditatii solurilor, sunt cuprinse între 2 şi 8 t la hectar. Se considera în general ca, pentru a schimba reactia solului cu o unitate pH, în conditii obişnuite sunt suficiente în medie 2-2,5 t/ha $CaCO_3$ pentru solurile cu textura uşoara şi 3,0-3,5 t/ha $CaCO_3$, pentru solurile argiloase.

4.1.8. Administrarea amendamentelor calcaroase

Amendamentele calcaroase se administreaza cu ajutorul maşinilor, pentru a se realiza o împraştiere cât mai uniforma a lor pe suprafata solului. Încorporarea lor în sol se poate face în orice perioada a anului. Tehnologia de administrare este conditionata, în functie de dozele folosite şi de structura culturilor.

În situatia dozelor normale de amendament ce corespund la 3/4-1/1 din valoarea aciditatii hidrolitice a solurilor, acestea se administreaza pe întreaga suprafata a solului şi se încorporeaza odata cu aratura de baza.

Daca încorporarea amendamentelor nu s-a facut toamna, ele se pot încorpora şi primavara, înainte de lucrarea solului, cu cultivatorul. În cazul paşunilor şi fânetelor, a culturilor de plante perene, administrarea amendamentelor calcaroase se face cel mai bine toamna, dupa care se da cu grapa.

În cazul dozelor mici de amendamente ce corespund la 1/4-1/10 din valoarea aciditatii hidrolitice a solurilor, împraştierea nu se face pe întreaga suprafata.

Pâna la dozele ce corespund la 1/4 din Ah, amendamentele se aplica local la rândurile de plante, la cuib, sau odata cu plantarea rasadurilor. În cazul dozelor mai mici, ce corespund la 1/5-1/10 din Ah, amendamentele se introduc în sol odata cu îngraşamintele minerale, respectându-se schema posibilitatilor de amestec a amendamentelor cu îngraşaminte chimice

Nu se amesteca şi nu se încorporeaza prin aceeaşi lucrare amendamentele calcaroase cu: azotatul de amoniu, sulfatul de amoniu, clorura de amoniu, gunoiul de grajd, mustul de gunoi, deoarece au loc reactii ce duc la pierderi de substanta activa prin eliminarea amoniacului.

De asemenea amendamentele calcaroase nu se vor amesteca şi încorpora concomitent cu superfosfatul simplu şi concentrat, ca urmare a formarii unor compuşi chimici din care fosforul este mai putin solubil, respectiv fosfatul secundar şi tertiar de calciu.

Amendamentele calcaroase se pot amesteca înainte de încorporare cu sarurile naturale de potasiu, precipitat, nitrocalcar şi uree.

Se pot amesteca oricând, fara nici o restrictie cu: azotat de calciu, cianamida, termofosfati, termofosfati naturali, sare potasica, sulfat de potasiu.

Adâncimea de încorporare în sol a amendamentelor are o mare importanta asupra efectului de neutralizare a aciditatii. Deplasarea ionului de Ca^{2+} din straturile superioare ale solului în cele mai adânci, se face foarte încet. De aceea, amendamentele se vor încorpora la adâncimea ceruta de dezvoltarea sistemului radicular al plantelor.

Când în aceeaşi sola în care se încorporeaza amendamentele, se face şi fertilizarea cu gunoi de grajd, se va proceda în felul urmator: se împraştie mai întâi amendamentul şi se încorporeaza în sol printr-o lucrare superficiala cu grapa, cultivatorul sau cu discul; urmeaza apoi împraştierea gunoiului de grajd şi încorporarea lui în sol printr-o aratura adânca. În acelaşi mod se procedeaza şi atunci când administrarea amendamentelor calcaroase se face concomitent cu îngraşamintele chimice cu care nu se pot amesteca.

4.1.9.Transformarile amendamentelor calcaroase în sol

Carbonatul de calciu din amendamente este greu solubil în apa lipsita de CO_2, însa în solutia solului încarcata cu dioxid de carbon, solubilitatea lui creşte foarte mult.

Sub influenta apei şi a dioxidului de carbon, carbonatul de calciu se transforma în bicarbonat, ce la rândul lui hidrolizeaza bazic şi modifica reactia solului prin deplasarea ionilor de H^+ şi Al^{3+} din complexul coloidal.

Reducerea aciditatii solului, are loc şi în urma reactiei $Ca(OH)_2$, cu gruparile carboxilice ale acizilor humici sau acizilor rezultati din activitatea microorganismelor sau a aplicarii îngraşamintelor.

4.1.10. Efectele amendamentelor calcaroase pe solurile acide

Calciul introdus în sol, reduce aciditatea actuala şi potentiala a solului, mareşte continutul ionilor de Ca^{2+} schimbabili şi îmbunatateşte raportul dintre cationii complexului adsorbtiv. Efectele care se produc sunt numeroase, dintre acestea cele mai importante fiind modificarile legate de solubilitatea şi accesibilitatea elementelor nutritive pentru plante.

Mobilizarea fosforului. Prin aducerea reactiei solului la un pH slab acid de 6,5 şi creşterea continutului de ioni de Ca^{2+} schimbabili, s-a constatat ca are loc o mobilizare a fosforului din sol prin trecerea acestuia din formele greu solubile, în forme uşor solubile accesibile plantelor. Cea mai mare accesibilitate pentru plante a fosforului, este întâlnita în domeniul de pH cuprins între 6 şi 7. Prin introducerea amendamentelor calcaroase în sol, creşte şi concentratia ionilor de OH^- din solutia solului. Aceştia prin schimb, pot elibera o parte din ionii de fosfor ($H_2PO_4^-$ şi HPO_4^{2-}) din complexul adsorbtiv, marind cantitatea de fosfor din solutia solului.

Mobilizarea azotului şi potasiului. Prin introducerea calciului în sol, azotul din compuşii organici trece cu mai multa uşurinta în formele minerale (nitrati) uşor accesibili plantelor. De asemenea, azotul fixat în sol de catre bacterii, s-a constatat ca devine cel mai activ în domeniul pH-ului cuprins între 6 şi 8. Acelaşi lucru se întâmpla şi cu potasiul; în primii ani dupa încorporarea amendamentelor se constata o creştere a cantitatii de potasiu accesibil pentru plante.

Îmbunatatirea însuşirilor fizice ale solului. Solurile acide nu au structura stabila, permeabilitatea lor este redusa şi se lucreaza greu. În aceste soluri, acizii humici liberi, hidroxizii de fier şi de aluminiu, actioneaza ca nişte coloizi care înfaşoara particulele de argila. Ca urmare, deplasarea acestor particule în straturile mai adânci ale solului se face cu uşurinta. Acolo reactia solului schimbându-se, ele precipita şi formeaza orizonturi impermeabile pentru apa.

Prezenta calciului în sol, prin intermediul amendamentelor, împiedica desfaşurarea acestui proces. Acizii humici solubili în mediu acid, în prezenta calciului, formeaza saruri care coaguleaza. Prin aceasta coagulare a acizilor humici, se favorizeaza formarea structurii stabile a solului.

Influenta asupra activitatii microorganismelor. Amendamentele cu calciu influenteaza asupra activitatii microorganismelor din sol şi în special a bacteriilor heterotrofe. Creşte activitatea bacteriilor nitrificatoare din genurile Azotobacter şi Rhizobium, care prefera o reactie a solului apropiata de cea neutra (pH = 6,9). În schimb, activitatea ciupercilor din sol scade deoarece ele prefera mediul acid.

4.2. Corectarea reactiei chimice a solurilor alcalice şi saline.

Solurile saline şi alcalice, reprezinta o grupa complexa de soluri caracterizate fie printr-un continut excesiv de saruri solubile (soluri saline), fie prin cantitatea mare de sodiu schimbabil în complexul coloidal (soluri alcalice), sau prin continut ridicat atât de saruri solubile cât şi de sodiu schimbabil (soluri saline-alcalice).

În tara noastra solurile saline şi alcalice ocupa o suprafata relativ restrânsa de 509000 ha. Solurile cu potential de degradare a fertilitatii prin fenomene de salinizare secundara, au o raspândire mult mai mare de circa 1,5 milioane hectare. Solurile saline şi alcalice se întilnesc îndeosebi în Câmpia de Vest, Câmpia Româna, Lunca şi Delta Dunarii, Moldova, Dobrogea şi Podişul Transilvaniei.

În sistemul român de clasificare a solurilor în aceasta grupa, a solurilor saline şi alcalice (clasa solurilor halomorfe) intra: solonceacurile şi soloneturile.

Solonceacurile sunt soluri saline caracterizate prin acumularea sarurilor solubile în orizontul superior (0-20 cm), în cantitate mare, de peste 1-1,5 g la 100 g sol. În compozitia chimica a sarurilor predomina clorurile ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), sulfatii (Na_2SO_4, $MgSO_4$), carbonatii (Na_2CO_3), bicarbonatii ($NaHCO_3$), nitratii ($NaNO_3$, KNO_3), borati.

Soloneturile sunt soluri halomorfe, cu cea mai mare arie de raspândire, caracterizate printr-un continut ridicat de sodiu schimbabil în complexul adsorbtiv, mai mult de 15% din capacitatea de schimb cationic în primii 20 cm, cu reactie alcalina ca urmare a prezentei Na_2CO_3 în solutia solului. Uneori se prezinta şi acumulari de saruri solubile - soloneturi salinizate sau soloneturi - solonceacuri. Soloneturile apar de regula în asociatie cu soloneceacurile.

4.2.1.Comportarea plantelor pe soluri saline şi alcalice

Solurile saline şi alcalice prezinta însuşiri fizice, chimice şi biologice nefavorabile creşterii şi dezvoltarii plantelor.

Ca urmare a continutului ridicat în sodiu schimbabil, are lor o dispersie a coloizilor solului, fapt ce duce la distrugerea structurii. Acest lucru atrage dupa sine o permeabilitate extrem de redusa pentru aer şi apa, solurile halomorfe fiind compacte, greu de lucrat. Continutul ridicat în saruri solubile al acestor soluri, mareşte presiunea osmotica a solutiei peste limitele accesibilitatii apei pentru plante, ceea ce duce la un deficit în aprovizionarea acestora

cu apa. Forta de suctiune a radacinilor plantelor poate fi de maximum 14 atmosfere, iar forta de suctiune a unui sol puternic salinizat poate ajunge la 200 atmosfere, cu mult deci peste posibilitatea de aprovizionare a plantelor.

Însuşirile chimice sunt influentate de continutul ridicat de saruri uşor solubile - clorurile şi sulfatii de sodiu, carbonatii şi bicarbonatii de Na^{+}, Ca^{2+} şi Mg^{2+}. Cele mai daunatoare saruri sunt: Na_2CO_3, NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$, $MgSO_4$, care în cantitatile aflate în sol nu pot fi suportate decât de un numar foarte restrâns de plante adaptate.

Salinitatea şi reactia alcalina determina modificari şi în procesele de absorbtie a elementelor nutritive din sol de catre plante.

În aceste conditii forma nitrica a azotului este absorbita în masura mai mica comparativ cu forma amoniacala. Explicatia acestei selectivitati este creşterea activitatii ionilor OH^{-} din solutia solului, care împiedica schimbul de anioni de la suprafata perişorilor radiculari. Concentratiile ridicate de Na^{+}, produc perturbari în nutritia plantelor şi p împiedica absorbtia altor specii de cationi, Ca^{2+} şi K^{+}, substituindu-se partial acestora.

Plantele au capacitate diferita de a suporta sarurile solubile din sol: unele sunt foarte sensibile, altele mai rezistente iar o parte din ele - plante de saraturi - sunt bine adaptate morfologic şi fiziologic, la excesul de saruri.

Aceasta însuşire a plantelor se numeşte "toleranta la salinitate". Notiunea de - toleranta la salinitate - în sens general se refera la acele limite ale concentratiei de saruri solubile (diferite dupa natura sarurilor) care permit mentinerea în viata a plantelor şi parcurgerea în conditii mai mult sau mai putin normale a creşterii şi fructificarii.

Pentru caracterizarea tolerantei la salinitate a plantelor se folosesc urmatorii indici (*fig. V*):

- limita inferioara de toleranta la salinitate, ce reprezinta cel mai ridicat grad de salinitate al solului, la care se poate obtine o productie normala, egala cu cea obtinuta de pe solul nesalinizat;
- limita superioara de toleranta la salinitate, reprezinta gradul cel mai scazut de salinitate la care productia plantelor este nula;
- intervalul de toleranta, corespunde intervalului dintre cele doua limite;

- toleranta agronomica relativa, este gradul de salinitate la care fara aplicarea îngraşamintelor se poate obtine 50% din productia normala obtinuta de pe un sol nesalinizat.

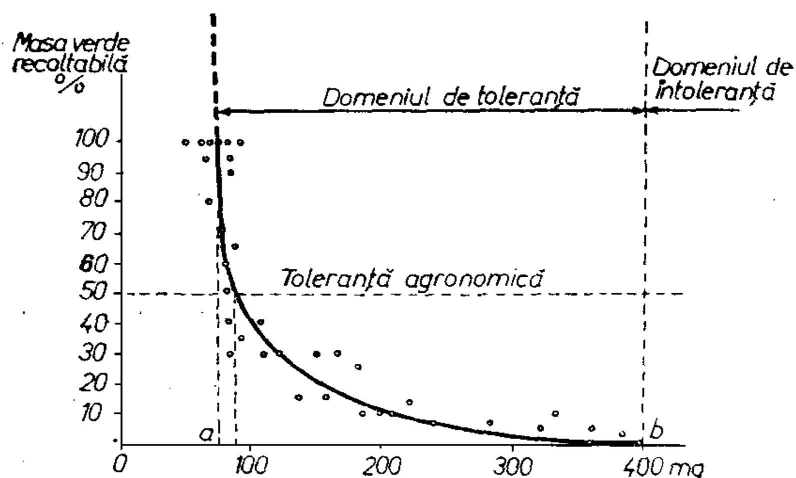


Fig. V Toleranta la salinitate (lucerna)

Limita inferioara de toleranta începe de la 60-90 mg saruri solubile la 100 g sol uscat, iar limita superioara de toleranta pentru speciile cultivate variaza între 200-700 mg saruri solubile, în functie de specie şi soi.

Plantele au cea mai mare sensibilitate la efectul negativ al sarurilor imediat dupa germinare. Semintele speciilor care nu poseda însuşirea de a se îmbina cu apa în conditiile presiunii osmotice ridicate, nu pot germina. Cu cît perioada de germinare a semintelor este mai lunga cu atât efectul negativ al sarurilor este mai puternic. În aceasta fenofaza gramineele sunt mai rezistente, comparativ cu leguminoasele.

4.2.2.Masurile agrochimice de ameliorare a solurilor saline şi alcalice

În cadrul complexului de masuri ce vizeaza ameliorarea radicala a acestor soluri intra: lucrarile hidrotehnice şi de îmbunatatiri funciare, lucrarile agrofizice, masurile agrochimice şi masurile biologice.

Masurile agrochimice au ca scop corectarea reactiei alcaline a acestor soluri generata de prezenta carbonatilor şi bicarbonatilor alcalini şi înlocuirea sodiului schimbabil din complexul coloidal. Pentru realizarea acestui lucru se trateaza solul cu substante cu efect acidifiant ce contin calciu, în vederea scoaterii Na^+ din complex, anionul acestor substante contribuind la creşterea activitatii ionilor de hidrogen şi la micşorarea alcalinitatii.

Principalele materiale folosite ca amendamente pentru solurile saline şi alcalice sunt:

Gipsul ($CaSO_42H_2O$). Este principalul amendament pentru soloneturi cu sau fara carbonat de sodiu şi pentru solonceacurile sodice. Contine circa 31% CaO şi 15-18% S. Este greu solubil în apa (2 g/l la 18^o C). Pentru a putea fi administrat ca amendament, gipsul se macina, astfel ca 70-80% din particule sa treaca prin site cu diam. de 0,15 mm, iar restul prin sita cu diam. de 2 mm. În sol se solubilizeaza lent, participând prin reactii de schimb la înlocuirea Na^+ din complex şi la neutralizarea reactiei data de Na_2CO_3.

Fosfogipsul. Este un reziduu industrial provenit de la fabricarea acidului fosforic pe cale umeda sau a fosfatului trisodic şi hexametafosfatului trisodic. Contine 75-80% gips, 0,2-2% fosfor total, 0,13-0,4% fosfor solubil în apa, contribuind astfel şi la fertilizarea cu fosfor a solurilor amendate. Dupa evacuarea din instalatii se prezinta ca un namol ce contine 18-40% umiditate, din care cauza se aşeaza pe platforme de uscare în straturi subtiri. Când umiditatea ajunge la 10% se poate administra.

Sulful nativ. Administrat în sol sub forma de pulbere, este oxidat de thiobacterii, rezultand acid sulfuric care reactioneaza cu $NaHCO_3$ şi Na_2CO_3, formând saruri neutre, reducând astfel alcalinitatea solului. Se foloseşte mai rar, deaorece este scump.

Praful de lignit. Se foloseşte ca amendament pentru ameliorarea soloneturilor, deoarece contine sulf (>2%). În sol, sulful este oxidat la acid sulfuric de catre thiobacterii, reducând astfel alcalinitatea. Rezulta ca deşeu de la industria miniera.

Deşeurile industriale - ce contin reziduuri de sulfat de fier ($FeSO_47H_2O$) şi sulfat de aluminiu $Al_2(SO_4)_318H_2O$, pot fi utilizate pentru corectarea reactiei alcaline data de Na_2CO_3 şi $NaHCO_3$, prin formarea Na_2SO_4, sare neutra şi solubila.

4.2.3.Criterii de stabilire a oportunitatii amendarii

În vederea stabilirii nevoii de amendare a solurilor saline şi alcalice se folosesc urmatoarele criterii:

- *pH-ul*, *în suspensie apoasa*; valorile pH-ului mai mari de 8,5 indica prezenta Na_2CO_3 sau a unui continut ridicat de sodiu schimbabil în complexul coloidal;

- *continutul total de saruri solubile* (C.T.T.S. %), determinat conductometric în extract apos cu raportul sol:solutie de 1:5, reprezinta un criteriu în stabilirea masurilor de ameliorare a solurilor saline, iar continutul de carbonati şi bicarbonati (CO_3^{2-} + HCO_3^-), mai mare de 1 me/100 g sol, serveşte la calcularea dozelor de amendamente, alaturi de saturatia în sodiu a complexului adsorbtiv;

- *saturatia în sodiu a complexului adsorbtiv* sau procentul de sodiu adsorbit (PSA), reprezinta criteriul principal în aprecierea

oportunitatii corectarii reactiei alcaline, servind în acelaşi timp şi la calcularea dozelor de amendamente.

$$P.S.A. = \frac{\underline{me\ Na^{+}sch}.}{me\ T} \times 100$$

Solurile care au procent de sodiu adsorbit mai mare de 10% din capacitatea totala de schimb (T), suma carbonatilor şi bicarbonatilor alcalini mai mare de 1 me/100 g sol, necesita amendare în vederea corectarii reactiei alcaline.

Urgenta de aplicare a amendamentelor cu gips (UG). Se poate evalua cu ajutorul indicelui procentul de sodiu adsorbit (P.S.A.) pentru toate culturile conform relatiei:

$$UG = 4,0 - 0,l\ PSA$$

Primele soluri care vor fi supuse actiunii de amendare sunt cele cu cele mai mici valori UG: valoarea "0" (zero) indica urgenta cea mai mare; 1-2 = urgenta mare; 3 = urgenta mijlocie; 4 = amendarea nu este necesara.

4.2.4.Stabilirea dozelor de amendamente

Cantitatile de amendamente aplicate pe solurile alcalice şi saline, trebuie sa asigure deplasarea sodiului din complexul coloidal al solului, astfel ca Na^{+} sa reprezinte mai putin de 10% din T.

Se considera ca 5-10% N^{+} schimbabil din capacitatea totala de schimb cationic (T), nu are o actiune nociva evidenta, fiind considerat sodiu inactiv, pasiv.

Dozele de amendamente sestabilesc cu ajutorul relatiilor:

a) pentru solurile cu un continut mai mic de 1 me/100 g sol de carbonati şi bicarbonati solubili,

$$D.A.G.\ t/ha = 0,086\ (Na - 0,1\ T) \times h \times Da$$

DAG = doza de amendament cu gips;

0,086 = echivalentul gram al gipsului;

Na = continutul de sodiu adsorbit la complexul coloidal al solului (me/100 g sol);

0,1 = cantitatea de sodiu tolerata de plante (sodiu pasiv, inactiv);

T = capacitatea totala de schimb cationic a solului (me/100 g sol);

h = grosimea stratului de sol pe care se corecteaza alcalinitatea (cm);

Da = densitatea aparenta a solului (g/cm3).

b) pentru solurile alcalice cu un continut mai mare de 1 me % carbonati şi bicarbonati solubili;

$$\mathbf{DAG\ t/ha = 0,086\ [(Na - 0,1\ T) + (CO_3^{\ 2+} + HCO_3^{-} - 1)] \times h \times Da}$$

în care (CO_3^{2-} + HCO_3^-) este suma carbonatilor şi bicarbonatilor solubili (me/100 g sol).

Stabilirea dozelor de amendamente în functie de continutul solului în sodiu schimbabil pe adâncimea de 0-20 cm, gradul de saturatie în baze şi textura, se poate face şi folosind metoda grafica.

Dozele de amendamente sunt cuprinse în general între 10-15 t/ha pentru solurile halomorfe cloruro-sodice şi cele cu carbonati alcalini în solutia solului. Rezultatele experimentale, obtinute cu diferite sortimente de amendamente, au evidentiat faptul ca dozele calculate, pot fi reduse cu 25-30%, ca urmare a actiunii ameliorative a lucrarilor solului, a sistemului radicular al culturilor, a activizarii calciului pasiv existent în sol.

4.2.5. Administrarea amendamentelor

La aplicarea amendamentelor trebuie sa se cunoasca: perioada de aplicare, suprafetele ocupate de solurile halomorfe în perimetrul de amendare, modul de aplicare.

Perioadele optime de efectuare a amendarii sunt: primavara devreme (martie-aprilie), vara dupa recoltatul paioaselor prin aplicarea în mirişte, toamna odata cu lucrarile de baza, iarna când solul este înghetat. Cercetarile experimentale au aratat ca cele mai bune rezultate se obtin atunci când amendamentul se încorporeaza în sol, toamna, odata cu araturile.

În functie de distributia solurilor halomorfe aplicarea amendamentelor se face diferentiat: daca suprafetele reprezinta pâna la 50% din suprafata terenului, amendamentele se aplica în doza necesara pe aceste suprafete. Daca suprafetele repezinta peste 50% din perimetrul supus amendarii, atunci se amendeaza tot terenul, în vederea obtinerii unor areale cât mai uniforme.

Modul de administrare este conditionat de adâncimea la care apare orizontul natric, de repartitia şi compozitia chimica a sarurilor pe profilul solului. Pe soloneturile cu coloane la adâncime mare, 75% din doza calculata se va administra toamna înainte de efectuarea araturii şi restul de 25% dupa aratura. Pe soloneturile cu coloane la adâncime mica, unde prin aratura, orizontul natric este adus la suprafata, doza de amendament se va fractiona, 50% înaintea araturii, iar restul dupa efectuarea araturii. Când se efectueaza scarificarea, amendarea se face dupa scarificare sau înainte, daca se urmareşte ameliorarea pe adâncimi mai mari. Încorporarea amendamentului în masa solului se face prin discuiri repetate sau prin lucrari cu freza. O atentie deosebita se va acorda uniformitatii împraştierii, ce se realizeaza numai prin folosirea maşinilor de împraştiat amendamente (M.A.). Nu se recomanda împraştierea amendamentelor din remorci cu lopata sau direct din gramezi. Amendamentele pot fi administrate şi în suspensie, odata cu apa de spalare, în care caz eficienta creşte foarte mult.

Pe sola amendata, se recomanda a fi cultivata o praşitoare, deoarece prin lucrarile de întretinere se realizeaza o amestecare şi omogenizare a amendamentului cu masa solului, o dizolvare mai buna a acestuia, intensificând astfel actiunea ameliorativa. În cazul pajiştilor şi fânetelor, încorporarea amendamentului se face prin grupari energice în lung şi în lat de mai multe ori, în vederea asigurarii omogenizarii amendamentului în masa solului.

Efectul amendamentelor asupra productiei se manifesta din primul an, creşte şi atinge maximum în al 5-6 an de aplicare, dupa care se diminueaza treptat.

TEST AUTOCONTROL:

1. Grupati plantele cultivate dupa sensibilitatea fata de reactia acida a solului:

2. Enumerati criteriile pentru corectarea reactiei acide:

3. Descrieti materialele utilizate pentru corectarea reactiei acide a solurilor:

4. Calculati urgenta de calcarizare in functie de modul de folosinta al terenului pentru Al^{3+}=0,8 me% si SB=CAPut!' me%:

5. Calculati doza de amendamente calcaroase pentru SB=20 me%, V_d=100%, V_i=72% si PNA=95%:

6. Enumerati indicii utilizati la caracterizarea tolerantei la salinitate a plantelor:

7. Enumerati criteriile pentru corectarea reactiei alcaline:

8. Descrieti materialele utilizate pentru corectarea reactiei alcaline a solurilor:

9. Calculati doza de amendament gipsos pentru Na^+=12 me%, T=28 me%, CO_3+HCO_3=1,8 me%, h=25 cm, Da=1,37 g/cm^3, CGA=80%:

UNIVERSITATEA DE ȘTIINTE AGRICOLE ȘI MEDICINĂ
VETERINARĂ "ION IONESCU DE LA BRAD" IAȘI
FACULTATEA DE AGRICULTURĂ
SPECIALIZAREA M.D.R.I.E.A.

I.AVARVAREI, M. VOLF, T. LISNIC

AGROCHIMIE

CURS
VOL. II

2002

C U P R I N S

Cap.V. ~NGR|{|MINTELE , MIJLOC DE SPORIRE A FERTILIT|}II SOLULUI

5.1. Îngrășămintele chimice: clasificare, însușiri, producție, consum, aplicare

Îngrășămintele chimice sunt substanțe minerale, simple sau compuse, obținute pe cale de sinteză sau prin prelucrarea unor roci naturale bogate în elemente nutritive. Acestea se aplică sub formă solidă sau lichidă, în sol, la suprafața lui, sau pe plantă, solul îmbogățîndu-se astfel în elemente nutritive accesibile plantelor, fapt ce determină ridicarea fertilității. Efectul pozitiv al aplicării raționale a îngrășămintelor chimice, este reflectat în creșterea producției pe unitate de suprafață, cu 38-40%.

Clasificarea îngrășămintelor chimice: In funcție de elementele nutritive, conținute ca element de bază, îngrășămintele chimice se clasifică în următoarele grupe principale;

- îngrășăminte cu azot;
- îngrășăminte cu fosfor;
- îngrășăminte cu potasiu;
- îngrășăminte cu macroelemente de ordin secundar;
- îngrășăminte cu microelemente;
- îngrășăminte complexe și mixte.

Insușirile generale ale îngrășămintelor chimice.

Ingrășămintele chimice, prezintă o serie de însușiri de care se ține seama la folosirea lor și anume:

a)Conținutul în substanță activă. Este însusirea cea mai importantă. În mod convențional prin substanta activă (s.a.) se înțelege procentul de elemente nutritive din îngrasamânt, exprimat fie sub formă de oxizi (P_2O_5, CaO, K_2O), fie sub formă de elemente chimice (N, K, Ca, S). De exemplu, sarea potasică conține 40% K_2O (exprimare ca oxid) sau 33,2% K (exprimare ca element chimic).

b) Higroscopicitatea. Este însușirea îngrășămintelor chimice solide, de a adsorbi sau absorbi apa din atmosferă la temperatura și umiditatea corespunzătoare. Higroscopicitatea se apreciază, în principal, prin punctul higroscopic (h), ce exprimă valoarea umidității relative a atmosferei, la care o substanță nu cedează și nici nu primește apă. Cu cât această valoare a punctului higroscopic este mai mică, cu atât higroscopicitatea este mai mare.

c) Starea de granulație. Granulația îmbunătățește calitatea îngrășământului nu numai prin reducerea higroscopicității ci și prin creșterea capacității de curgere, care asigură condiții mai bune de transport, dozare, manipulare, cu formarea unor cantități reduse de praf, asigurarea unei mari uniformități a distribuției în sol. Din aceste considerente, se preferă îngrășămintele granulate, prin procesul de fabricație, cu mărimea granulelor de 1-4 mm.

d) Solubiltatea. Prin procesul de prelucrare industrială a mineralelor primare, se urmărește să se obțină îngrășăminte ușor solubile în apă, din care

elementele nutritive să fie cât mai accesibile plantelor. Solubilitatea îngrășămintelor se exprimă ca solubilitate în apă, acid citric și citrat de amoniu pentru îngrășămintele fosfatice.

e) Capacitatea de aglomerare. Ingrășămintele granulate prezintă dezavantajul de a se aglomera în timpul depozitării și transportului, formând blocuri sau agregate intergranulare rigide, care impiedică curgerea liberă a materialului și reduc capacitatea de încorporare a acestuia în sol. Această însușire depinde de o serie de factori ce acționează în strînsă interdependență, din care cei mai importanți sunt: variația densității în vrac, umiditatea, transformările chimice, deformarea plastică, modificările polimorfe.

f) Stabilitatea termică. In timpul procesului de fabricație, a transportului și depozitării, îngrășămintele sunt supuse variațiilor de temperatură. Aceste variații, pot determina modificări alotropice ale stărilor de agregare, ale higroscopicității, precum și procese de descompunere termică cu și fără explozie. Ingrășămintele nu sunt substanțe explozive, dar unele din ele pot avea în anumite condiții, caracter exploziv (azotatul de amoniu).

Producție-consum-tendințe

La începutul acestui secol producția mondială de îngrășăminte chimice era de 1.686.000 t (N,P,K). Ulterior, ca urmare a cerințelor mereu crescînde de produse agricole și alimentare, aceasta a ajuns la 8.939.000 t în 1939, 13.742.000 t în 1950, 30.100.000 t în 1960, 71.200.000 t în 1970, aproape 110.000.000 t în 1980 și la 180.000.000 t în 1995.

În ultimii 30 de ani, producția aproape s-a dublat la fiecare 10 ani. Capacitatea mondială de producție instalată este mult mai mare și cu toată criza energetică are tendința de creștere.

Referitor la consumul mondial de îngrășăminte chimice, dacă se ia ca indice "consumul la unitatea de suprafață", cel mai mare consum îl are Olanda (740 kg NPK/ha), Noua Zeelandă (788 kg NPK/ha), Germania (654 kg NPK/ha), Belgia (627 kg NPK/ha). Raportat pe cap de locuitor consumul mondial se prezintă astfel: Noua Zeelandă (222 kg), Irlanda (165 kg), Danemarca (146 kg), Finlanda (120 kg), Ungaria (115 kg), Franța (111 kg), Romania (120 kg).

În țara noastră consumul mediu de îngrășăminte la hectar era în 1938 de 0,82 kg îngrășămînt brut, după 1955 producția a crescut, ajungînd în 1989/1990 la cca 200-230 kg îngrășămînt brut.

După 1990 producția și consumul au înregistrat un declin, scăzînd dramatic de la 48 kg NPK/ha în 1994 la 33 kg NPK/ha în 1999.

Metode de aplicare a `ng\[\mintelor

Îngrășămintele chimice se pot aplica în sol, la suprafața lui sau direct pe organele vegetative ale plantelor. In stabilirea metodelor de aplicare a îngrășămintelor se are în vedere specia cultivată, tipul de sol, felul îngrășământului și tehnologia de cultivare, urmărindu-se ca elementele nutritive să fie plasate cât mai mult în zona rădăcinilor active.

In funcție de perioada de administrare, se deosebesc trei metode principale de fertilizare:

- fertilizarea înainte de pregătirea solului pentru semănat sau plantat;
- fertilizarea odată cu semănatul sau plantatul;
- fertilizarea în timpul perioadei de vegetație;

Prin *fertilizarea solului înainte de semănat sau plantat*, se urmărește asigurarea plantelor cu elemente nutritive o perioadă mai lungă de timp. În raport cu speciile cultivate, această fertilizare poate fi: fertilizare de fond, care se face o dată cu pregătirea terenului pentru înființarea plantațiilor pomicole și viticole (la desfundat), când se aplică dozele de îngrășăminte cu fosfor și potasiu calculate pe o perioadă de 10-15 ani și fertilizare de bază anuală, care

se face toamna, când se aplică 1/2-2/3 din dozele de îngrășăminte cu fosfor și potasiu.

Fertilizarea odată cu semănatul sau plantatul, se face cu scopul de a asigura plantelor, în primele faze de vegetație (20-30 zile) elementele nutritive necesare. Dozele aplicate reprezintă circa 1/4 din cantitatea totală, dispunerea îngrășământului făcându-se distanțat față de samânță cu scopul de a nu influența negativ germinția. La înființarea plantațiilor de pomi și viță de vie, îngrășămintele se aplică pe fundul gropii de plantare, amestecate cu solul, peste care se așează un strat de pământ.

Fertilizarea în timpul perioadei de vegetație (fertilizare suplimentară) se face în anumite fenofaze în scopul completării cerințelor plantelor în anumite elemente nutritive. Ingrășămintele se aplică în stare solidă, fie sub formă de soluții, la suprafața solului (cu sau fără încorporare), sau direct pe organele vegetative aeriene ale plantelor.

5.2. Ingrășăminte chimice cu azot.

5.2.1. Rolul fiziologic al azotului în plante

Organismele vii nu pot utiliza direct azotul atmosferic, această însușire având-o numai unele microorganisme libere sau simbiotice, câteva specii de alge și de drojdii. Organismele vii pot folosi numai combinații ale azotului.

Azotul este prin excelență elementul nutritiv fundamental pentru creșterea și dezvoltarea plantelor, cu rol preponderent plastic, de construcție a moleculelor materiei vii, alături de C, H, O, S, P.

Azotul este componentul principal al proteinelor protoplasmatice structurale, intră în componența substanțelor cu rol bioactiv, a acizilor nucleici (ADN, ARN), a pigmenților clorofilieni, a unor vitamine (B_1, B_2, B_6, B_{12}), enzime (gruparea protetică) etc.

Organismele vegetale conțin azot între 0,5-5% raportat la substanța uscată, în funcție de specie, vârstă și organ.

Din totalul azotului din plantă, circa 80-85%, este reprezentat prin proteine, circa 10% prin acizi nucleici și 5% prin aminoacizi liberi. Cu cât organele plantelor sunt mai tinere, cu atât conținul în azot este mai mare.

Carența azotului influențează cel mai puternic producția, deoarece plantele se opresc din creștere și nu se mai dezvoltă. Insuficiența se manifestă în primul rând la frunze care devin de culoare verde gălbuie ca urmare a insuficienței formării cloroplastelor. Fenomenul se manifestă mai întâi, pe frunzele mai în vârstă (cele inferioare), cele tinere rămânând încă verzi. Îngălbenirea frunzelor inferioare, începe de la vârf și înaintează pe nervura mediană, spre baza frunzelor, zona îngălbenită luând forma literei V. Dacă carența persistă, frunzele inferioare devin galben-roșcate, apoi brune și în final se necrozează. Faptul că semnele de carență apar mai întâi pe frunzele inferioare, se explică prin marea mobilitate a azotului, el fiind deplasat în acest caz din țesuturile mai bătrîne către organele mai tinere, de creștere, ceea ce duce la moartea prematură a frunzelor mature. Carența apare în cazul în care conținutul solului în azot nitric + azot amoniacal, este mai mic de 20 ppm.

Excesul de azot, se manifestă în general prin prelungirea perioadei de vegetație, creșterea luxuriantă a organelor vegetative (frunze mari cu limbul lat, îngroșat, tulpini groase dar puțin elastice), scăderea rezistenței plantelor la ger și la atacul bolilor și dăunătorilor. Aceste efecte ale excesului se manifestă atunci când în stratul de sol exploarat de rădăcini, conținutul în azot nitric + azot amoniacal depașește 100 ppm.

5.2.2. Prezența azotului în natură.

Azotul este foarte răspândit în natură, fiind întâlnit în toate mediile naturale.

Atmosfera constituie principalul rezervor de azot pentru nutriția plantelor. La acest nivel azotul reprezintă 78% din volum și 75,47% din greutate. Azotul din atmosferă provine din faza solidă a solului, de unde s-a eliberat sub formă de NH_3, care apoi prin procese de oxidare a trecut în azot molecular, N_2 (J. Stevenson, 1965)

Hidrosfera, înglobează cantități mari de azot sub formă nitrică și amoniacală; în apa mărilor și oceanelor se găsesc circa 600 $\cdot 10^9$ tone azot, la care se adaugă rezervele de azot stocate în sedimentele marine; în apa râurilor și fluviilor, cantitatea de azot dizolvată fiind cuprinsă între 5-10 mg N/l.

În scoarța terestră azotul intră în constituția rocilor sedimentare, în cantitate de circa 0,2%, ceea ce reprezintă aproximativ $4,06 \cdot 10^{14}$ t.

Solul, conține azot în cantități care variază în limite destul de largi, cuprinse între 0,09-0,34% în stratul de sol de 0-20 cm și între 0,01-0,20% în stratul de sol de 20-40 cm. Aceste valori corespund unei rezerve medii de 2-9 t/ha în stratul arabil. Din această rezervă, azotul potențial accesibil plantelor reprezintă numai 25-50 kg/ha, cantitate cu totul insuficientă pentru realizarea unor producții mari.

5.2.3. Formele de azot din sol

În sol azotul se află sub formă anorganică (minerală) și organică.

Azotul mineral reprezintă o mică parte, obișnuit sub 5% din azotul total, fiind reprezentat prin săruri de amoniu, de nitrați și nitriți. Pentru nutriția minerală a plantelor prezintă importanță formele de amoniu (NH_4^+) și de nitrați (NO_3^-).

Forma amoniacală (azotul amoniacal, NH_4^+), se găsește în sol sub formă de: ioni de NH_4^+, liberi în soluția solului; ioni de NH_4^+, neschimbabili, reținuți la complexul adsorbtiv; ioni de NH_4^+, neschimbabili, din silicații primari (mice, feldspați), sau fixat în unele minerale argiloase (illit, vermiculit, montmorillonit).

Amoniul schimbabil, se află în cantități foarte mici, sub 10 ppm și împreună cu cel existent în soluția solului, constituie formele de azot imediat accesibile plantelor.

Cantitatea de amoniu neschimbabil, este mult mai mare, 3-8% din azotul total aflat în orizontul superior al solului, dar este inaccesibil sau foarte greu accesibil plantelor, fiind lipsit de semnificație practică din acest punct de vedere.

Forma nitrică (NO_3^-), provine în sol din oxidarea biochimică a formei amonicale. Fiind anion, nu este reținut adsorbtiv de mineralele argiloase și circulă în sol prin procesul de difuziune și curgere liberă. Cantitățile sunt foarte variabile și depind de factorii de mediu, de planta cultivată, de tehnologiile de cultură. Dacă nu este consumat de plante, în condiții de umiditate, se levigă până la apa freatică. În cursul perioadei de vegetație, concentrația solului în NO_3^-, poate varia foarte mult, de la 10-60 ppm la începutul vegetației, până la 60-150 ppm NO_3^-, în perioadele călduroase și umede, sau la aplicarea îngrășămintelor minerale. Se apreciază, în general că, la culturile intensive, în perioada consumului maxim, un conținut de 80-100 ppm N, este satisfăcător.

Raportul dintre NO_3^- și NH_4^+ în soluția solului, este în primăvară în favoarea amoniului, iar ulterior în favoarea formei nitrice, NO_3^-. Pentru ca o

soluție nutritivă să fie considerată echilibrată din punct de vedere al formelor de azot, concentrația ionului de NH_4^+, nu trebuie să depășească 1/4 din suma ionilor NO_3^- și NH_4^+.

Nitriții (NO_2^-), au o existență efemeră în solurile agricole, bine aerate și cu umiditate suficientă. În astfel de condiții, ei sunt rapid oxidați în nitrați de către microorganismele din sol.

Azotul organic, reprezintă peste 90%, din azotul total existent în sol. Aminoacizii reprezintă forma de azot organic cea mai întîlnită (20-40%) în soluri (cistina, lizina, histidina, metionina, valina, etc). Aceștia se găsesc mai rar în stare liberă, cea mai mare parte intrând în componența proteinelor și peptidelor. O altă categorie de compuși cu azot organic, o reprezintă hexozaminele (glucozamina, galactozamina) ce constituie, circa 5-10% din azotul organic existent în sol. În cantități mici, se întâlnesc și compuși purinici și pirimidimici ai acizilor nucleici și nucleotidelor.

Compușii cu azot organic din sol provin din: resturile de organisme vegetale și animale nedescompuse sau pe cale de descompunere, care conțin azotul sub formă de amine, amide, proteine, baze purinice; humus, care conțin 0,8-5,6% azot, în funcție de tipul de sol și natura humusului; substanțele proteice, provenite din plasma microorganismelor care trăiesc în sol și care conțin 8-15% azot; substanțele cu azot neproteic, ca acizii alifatici, aromatici, diversele secreții ale rădăcinilor și microorganismelor.

Aproape 90% din azotul organic, se află în compușii humici. În urma procesului de mineralizare a humusului, azotul organic poate fi eliberat și pus la dispoziția plantelor sub formă minerală.

5.2.4. Clasificarea îngrășămintelor chimice cu azot

Îngrășămintele chimice cu azot, pot fi clasificate după criterii chimice și după criterii agrochimice, acestea din urmă fiind cele mai des utilizate, având la bază forma chimică sub care se găsește azotul și gradul de accesibilitate a acestuia pentru plante. În funcție de aceste criterii agrochimice, îngrășămintele cu azot se clasifică în:

-îngrășăminte cu azot amoniacal (NH_4^+);
-îngrășăminte cu azot nitric (NO_3^-);
-îngrășăminte cu azot nitric și amoniacal ($NH_3^- + NH_4^+$);
-îngrășăminte cu azot amidic (NH_2).

5.2.5. Îngrășăminte cu azot amoniacal

În această grupă intră: amoniacul de sinteză, apele amoniacale, amomiacații, carboaminoacații, sulfatul de amoniu, carbonații de amoniu.

5.2.5.1. Amoniacul de sinteză (NH_3) (amoniac anhidru)

Amoniacul, este unul din cele mai importante produse ale industriei chimice. Cea mai mare parte din amoniacul obținut (80-90%) este utilizat ca îngrășământ, fie direct (în stare anhidră sau ca ape amoniacale), fie indirect ca materie primă pentru alte produse ca ureea, azotat de amoniu, fosfații de amoniu, sulfat de amoniu, etc. În cantități mici se utilizează în producerea explozivilor, amidelor, coloranților, în industria hârtiei, frigorifică, etc.

Obținere. Ca materii prime pentru obținerea industrială a amoniacului se folosesc: azotul elementar (obținut prin distilarea fracționată a aerului lichid) și hidrogenul, rezultat din compuși naturali ai acestuia (hidrocarburi și apă). Sinteza industrială a amoniacului direct din elemente, se realizează după

procedeul Hober-Nerst (1912), în condiții de presiune înaltă (100-1000 atm.), temperatură ridicată(400-650 ^{0}C) în prezența unor catalizatori, conform reacției:



$N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3 + 21,9$ kcal.

Proprietăți. În condiții normale, amoniacul este un gaz incolor, cu miros puternic înțepător, cu greutatea moleculară de 17,032. Se lichefiază la -33,35 ^{0}C și se solidifică la –77,7 ^{0}C.

La presiune de 5,8 atmosfere, se lichefiază la 15 ^{0}C, iar la 7 atmosfere se lichefiază la 20 ^{0}C. Amoniacul lichefiat conține 82,25% N, socotit la greutate, iar ca îngrășământ 81,8% N. Se solubilizează în apă în proporție de 1157 volume la un volum de apă, la 0 ^{0}C, și de 674 volume la un volum de apă la 20 ^{0}C. Amoniacul anhidru, este un îngrășământ lichid, cu presiune de vapori ridicată, fapt pentru care se păstrează în rezervoare speciale cilindrice sau sferice, cu o capacitate de 5000 m^3, confecționate din tablă de oțel rezistentă la 30 atmosfere. Are o reacție bazică echivalentă de 148.

Utilizare. În vederea aplicării amoniacului pe teren, el este trecut din cisternele speciale de mare presiune, în cisterne mai mici, carosabile, prevăzute cu dispozitive speciale pentru încorporarea în sol. Adâncimea de încorporare este de 12-17 cm, pentru păioase și 15-20 cm, pentru culturile prășitoare. În cazul culturilor irigate, se aplică cu multă ușurință, direct cu apa de udare. Amoniacul anhidru, este indicat a fi administrat ca îngrășământ pe solurile cu reacție acidă, unde nitrificarea este mai lentă și deci pierderile prin levigare, vor fi mai mici. Pe solurile foarte acide, amoniacul anhidru, poate avea o acțiune nefavorabilă asupra structurii, datorită hidrolizării humusului .

Administrat și reținut în sol, amoniacul este eliberat progresiv, ionul de amoniu (NH_4^+) putînd fi utilizat direct de plante, sau se nitrifică sub acțiunea bacteriilor nitrificatoare. Ca urmare a acestui proces, are loc o acidifiere temporară a solului, fapt ce determină o trecere a fosforului și a potasiului în forme ușor asimilabile.

Epoca de aplicare pe teren a amoniacului anhidru este condiționată în primul rând de factorul climatic. În zonele secetoase, cu ierni friguroase, se poate aplica concomitent cu efectuarea arăturilor de toamnă, iar în regiunile mai umede cu ierni blânde, amoniacul anhidru se aplică, primăvara. Pe solurile nisipoase, unde există pericolul levigării nitraților, se recomandă ca aplicarea amoniacului anhidru, să se facă primăvara cu 1-2 săptămîni înainte de semănat, solul nelucrându-se în acest caz timp de 4-5 zile, pentru a nu se produce pierderi prin volatilizare.

Culturile care reacționează foarte bine la acest îngrășământ sunt: porumbul, cartoful, sfecla pentru zahăr, bumbacul, orzul, tomatele, ridichile, tutunul, precum și plantațiile de pomi (piersic) și viță de vie. Dozele recomandate variază între 30-40 kg N s.a./ha pe solurile cu textură nisipoasă și 60-80 kg/ha pe cele cu textură argiloasă. În prezent în țara noastră, folosirea amoniacului anhidru ca îngrășământ se face într-o măsură mai mică, dar cu largi perspective într-un viitor apropiat.

5.2.5.2. Apa amoniacală (Aqua ammonia)

Este un îngrășământ lichid, cu tensiune de vapori mică, 0,05-0,65 kg/cm^2 (40^{0}C). Rezultă ca subprodus în unitățile industriale, cocsochimice și în cele producătoare de îngrășăminte chimice cu azot. Poate fi obținută și în unitățile agricole prin dizolvarea amoniacului în apă, procedeul necesitînd aparatură pentru măsurarea și reglarea debitelor de apă și amoniac. Se prezintă sub forma unei soluții apoase de culoare gălbuie sau incoloră. Ca produs comercial, conține în mod normal 16-23% azot, respectiv 20-28% amoniac.

Conținutul în azot, nu trebuie să depășească 24%, deoarece crește tensiunea de vapori și au loc pierderi de amoniac. Pentru obținerea unei tone de apă amoniacală cu 20% azot s.a. , sunt necesare 200 kg amoniac anhidru și 800 l apă.

În apa amoniacală azotul se află în cea mai mare parte sub formă de amoniac și nu sub formă de amoniu ,echilibrul reacției fiind deplasat spre stînga



$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Se păstrează în recipiente speciale cu pereții mai subțiri decît în cazul NH_3 anhidru, neprezentînd pericol de explozie și fiind mai puțin corozivă.

Poate fi folosită atât la fertilizarea de bază cât și în timpul perioadei de vegetație.

Aplicarea pe teren se recomandă a se face pe timp răcoros și înnorat, pentru a evita pierderile de amoniac, folosind cisterne speciale, prevăzute cu dispozitive de încorporare, la adîncimea de 15 cm. Prezintă avantajul că se poate aplica pe toate tipurile de sol, atît în zonele umede cît și în cele secetoase. Apa amoniacală poate fi aplicată și vara la culturile prășitoare printre rînduri, la 10 cm distanță dintre acestea sau odată cu apa de irigație. Se aplică în doze variabile în funcție de plantele cultivate.

Astfel la cereale se recomandă 110-120 l/ha, la sfecla pentru zahăr și cea furajeră 150-250 l/ha, iar la legume 250-300 l/ha . Un dezavantaj, al apei amoniacale, îl constituie conținutul scăzut în azot, la care se adaugă necesitatea unor spații mari de depozitare și a unor utilaje de transport speciale.

5.2.5.3. Amoniacații

Sunt îngrășăminte cu azot lichide, obținute prin dizolvarea în amoniac (gazos sau lichid) sau în ape amoniacale a azotului de amoniu, ureei sau azotatului de calciu.

Pentru obținerea lor se folosesc soluții concentrate cu 75-80% uree și 80-90% azotat de amoniu. În aceste soluții, fierbinți la 120 ^{0}C, se injectează amoniac gazos, sau soluțiile calde de uree și azotat de amoiu se introduc în ape amoniacale cu 10-15% azot. Prin solubilizarea de către amoniac, a ureei și azotatului de amoniu, se obțin soluții mai concentrate în azot, 30-46%, la care tensiunea de vapori la suprafață este neînsemnată, aproximativ egală cu presiunea atmosferică. Acest lucru determină ca pierderile de azot (amoniac) să fie minime. Reducerea tensiunii de vapori, se explică prin formarea unor compuși complecși de tipul $NH_4NO_3 \bullet NH_3$, $CO(NH_2)_2 \bullet NH_3$.

Principalele tipuri de amoniacați omologați în țara noastră

Tipul	N total s.a. g/l	%			Greutatea specifică
		NH_3	NH_4NO_3	$CO(NH_2)_2$	
A_{300} (18-27-25)	300	18	27	25	-
A_{340} (23-34-0)	320	23	34	-	-
A_{370} (17-67-0)	373	17	67	-	1,18
A_{370} (30-0-27)	370	30	-	27	1,06
A_{370} (14-64-0)	374	14	64	-	1,07
A_{410} (26-55-0)	408	26	55	-	1,07
A_{410} (22-65-0)	406	22	65	-	1,14
A_{460} (37-0-33)	455	37	-	33	0,99

Amoniacații au o terminologie codificată, semnificația literelor și numerelor fiind: A - îngrășământ lichid cu azot; numărul care însoțește litera, exprimă conținutul de azot în grame la litru; numerele din paranteză indică în ordine conținutul procentual în amoniac, azotat de amoniu și uree. Uneori este și al patrulea număr, care reprezintă, o altă sursă de azot (azotatul de calciu

Amoniacații sunt soluții corozive, fapt pentru care se păstrează în recipienți din aluminiu, oțel inoxidabil sau material plastic. Se pot aplica pe toate tipurile de sol și la toate culturile, cea mai eficientă metodă de administrare fiind odată cu apa de irigație.

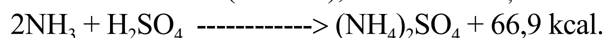
5.2.5.4. Carboamonicații

Sunt amonicați, obținuți pe bază de amoniac, soluții de azotat de amoniu și uree, în care amoniacul liber este neutralizat cu CO_2. Prin acest procedeu se reduce tensiunea de vapori de la suprafața lichidului, corozitatea și crește eficiența agrochimică a îngrășământului. Procedeul de obținere se bazează pe recuperarea CO_2 și NH_3 de la liniile de fabricare a ureei. Se notează cu litera C, însoțită de numere care indică concentrația de azot în g/l. (Ex: C_{410} ; C_{440}). În raport de cantitatea de azotat de amoniu și uree se pot obține o gamă largă de carboamoniacați. Se folosesc la fel ca și amoniacații.

5.2.5.5. Sulfatul de amoniu $(NH_4)_2SO_4$

Sulfatul de amoniu, este un `ngr\[\mânt folosit de mult\ vreme `n agricultur\.

Obținerea sulfatului de amoniu, se bazează pe neutralizarea amonicului gazos cu acid sulfuric (76-98%), conform reacției:



$$2NH_3 + H_2SO_4 \text{ ------------> } (NH_4)_2SO_4 + 66{,}9 \text{ kcal.}$$

Fabricarea sulfatului de amoniu, din amoniac sintetic se realizează prin două procedee: procedeul umed, când produsul cristalizează din soluții suprasaturate și procedeul uscat, când neutralizarea picăturilor fine de H_2SO_4 se face cu amoniac gazos, rezultând un produs solid cristalizat.

În prezent în țara noastră, sulfatul de amoniu se obține ca produs secundar la fabricarea caprolactamei și din recuperarea gazelor de cocserie.

La fabricarea caprolactamei, rezultă soluții reziduale care conțin: 33-35% sulfat de amoniu, 1-1,5% azotat de amoniu, 0,5-0,6% impurități organice, 65% apă. Pentru separarea sulfatului de amoniu, soluția reziduală preâncălzită la 110 ^{0}C, se evaporă sub vid, iar cristalele obținute se usucă cu aer cald la 120 ^{0}C, și apoi se răcesc.

Sulfatul de amoniu obținut se granulează prin presare, iar pentru mărirea rezistenței granulelor i se adaugă superfosfat amonizat.

La o tonă caprolactamă se obțin 4,5-5 t sulfat de amoniu. Prin uscare la 60 ^{0}C, gipsul format întărește granulele.

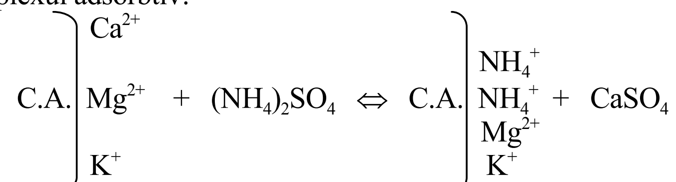
Cel de al doilea mod de obținere a sulfatului de amoniu, se bazează pe recuperarea gazelor de cocserie, care au un conținut de 7-10 mg NH_3/m^3. Recuperarea amoniacului din aceste gaze se face prin răcirea lor, când se separă gudroanele și apa amoniacală. Amoniacul din apele amoniacale, este separat prin distilare, și apoi prin reacția cu acid sulfuric, se transformă în sulfat de amoniu.

Produsul obținut conține o serie de impurități printre care și NH_4SCN, care este toxic pentru plante în cantitate mai mare de 10 g la hectar.

Proprietăți. În stare pură, sulfatul de amoniu se prezintă ca o sare albă, cristalizată în sistemul rombic. Greutatea moleculară este de 132,14,

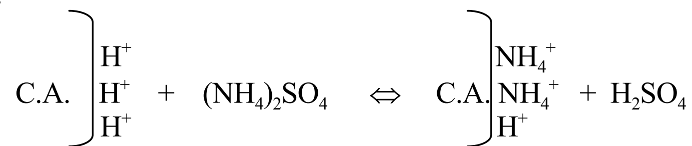
greutatea specifică de 1769 kg/m^3 iar densitatea în vrac este de 700-800 kg/m^3. Este ușor solubil în apă, la 0^{0}C, într-o 100 părți apă se solubilizează 70,6 părți sulfat de amoniu. Are gust ușor sărat. Produsul comercial, are culoare variabilă în funcție de natura impurităților pe care le conține; de la alb transparent la cenușiu sau gălbui. Ca îngrășământ conține 20,7-21,2% N s.a. și 23-24% S. Cantitatea de H_2SO_4 liber, nu trebuie să depășească 0,02-0,05%, deoarece distruge ambalajele și spațiul de depozitare. Este mai puțin hogroscopic și aglomerabil decât azotatul de amoniu,ceea ce prezintă un avantaj, din punct de vedere al depozitării, transportului și încorporării în sol. Nu are caracter exploziv. Din punct de vedere chimic, este o sare neutră, însă în sol ca îngrășământ are o reacție fiziologică acidă. Aciditatea echivalentă este de 110.

Comportare în sol. În sol, sulfatul de amoniu, intră în reacție de schimb cu complexul adsorbtiv:



În cazul solurilor cu complex adsorbtiv saturat în baze, radicalul acid SO_4^{2-} reacționează cu o bază, formând o sare neutră.

În cazul solurilor acide, ionul SO_4^{2-} , reacționează cu ionii de hidrogen, pe care ionul NH_4^+, îl scoate din complex, formând H_2SO_4, acidifiind astfel și mai mult soluția solului.



Reținerea energică a ioului de NH_4^+, la complexul adsorbtiv micșorează mobilitatea acestuia, reducând riscurile de pierderi prin levigare de către apele meteorice sau cele de irigare. Datorită acestui fapt, sulfatul de amoniu se recomandă a fi aplicat pe teren toamna târziu, când temperatura solului scade sub 10 ^{0}C, activitatea bacteriilor nitrificatoare fiind redusă. Tot datorită acestui fapt, nu se recomandă aplicarea $(NH_4)_2SO_4$, în timpul perioadei de vegetație și nici la semănat. Ca urmare a conținutului ridicat în sulf, se recomandă a fi administrat plantelor din familia Cruciferae (varza, rapiță, muștar) și la cultura tomatelor. Este de asemenea indicat în floricultură, deoarece datorită sulfului, contribuie la intensificarea culorii florilor.

Efectul pozitiv al sulfatului de amoniu, crește de la solurile acide, spre cele cu reacție alcalină (soluri alcalice) unde este superior tuturor îngrășămintelor cu azot.

5.2.6. Îngrășăminte cu azot nitric

Îngrășămintele cu azot nitric, sunt săruri ale acidului azotic, cu sodiu și cu calciu.Sunt îngrășăminte foarte solubile, cu accesibilitate imediată pentru plante, ionul NO_3^- fiind preluat direct de către plante, fără nici o transformare prealabilă. Au dezavantajul că se levigă ușor în sol, ionul NO_3^-, nefiind reținut la complexul adsorbtiv al solului. În această grupă intră: azotatul de sodiu și azotatul de calciu.

5.2.6.1. Azotatul de sodiu $NaNO_3$

Azotatul de sodiu folosit ca îngrășământ poate fi obținut: prin prelucrarea unor zăcaminte naturale și prin sinteză.

Azotatul de sodiu natural (Salpetru de Chile). În anumite zone ale globului se găsesc zăcăminte naturale importante de azotat de sodiu. Cele mai mari zăcăminte se găsesc pe platourile din Chile, estimate la circa 245.300.000 tone; zăcăminte mai mici se află în Argentina, Columbia, Mexic, Bolivia, S.U.A.. Timp de mai bine de 100 de ani (1813-1916) $NaNO_3$ natural, a fost cel mai folosit îngrășământ cu azot, care era importat și în Europa.

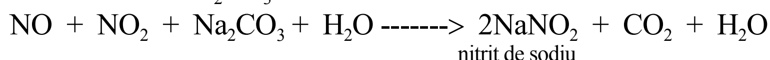
Azotatul de sodiu sintetic.

Cea mai simplă metodă de obținere a $NaNO_3$, se bazează pe neutralizarea acidului azotic cu hidroxid de sodiu.

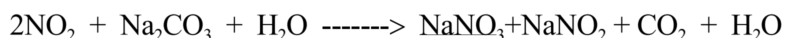


$$HNO_3 + NaOH \text{ ------------> } NaNO_3 + H_2O$$

Azotatul de sodiu, obținut pe acestă cale este scump, motiv pentru care se utilizează alte procedee. Ca îngrășământ, cel mai frecvent mod de obținere se bazează pe recuperarea oxizilor de azot care rămîn în concentrație de 0,7-1,5% (în volume), de la fabricarea acidului azotic, și dizolvarea lor în soluții alcaline de NaOH sau Na_2CO_3.



$$NO + NO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \text{ -------> } 2NaNO_2 + CO_2 + H_2O$$



$$2NO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \text{ -------> } \underline{NaNO_3}+NaNO_2 + CO_2 + H_2O$$

În scopul obținerii unui produs, fără nitriți (azotit) de sodiu, care este toxic pentru plante, soluția se tratează cu acid azotic.



$$NaNO_2 + HNO_3 \text{ -------> } NaNO_3 + HNO_2$$

Soluția rezultată, care nu trebuie să conțină mai mult de 0,03% azotit de sodiu, se evaporă la 121-123 ^{0}C, până la o concentrație de 650-750 g/l azotat de sodiu, după care se răcește și se usucă.

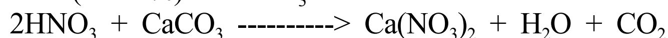
Proprietăți. Azotatul de sodiu, se prezintă ca o sare de culoare albă, cristalizată în sistemul triclinic, cu o greutate moleculară de 85,01. Greutatea specifică este de 2265 kg/m^3, iar cea volumetrică de 1100-1400 kg/m^3. Ca îngrășământ conține între 15-16% N (16,47% N ca sare în stare pură). Se dizolvă ușor în apă; 87,7 părți la 100 părți apă (20 ^{0}C). Este un îngrășământ cu higroscopicitate slabă, care prin păstrare îndelungată se transformă în bulgări. Are o reacție fiziologică bazică, având alcalinitatea echivalentă de 29 .

Datorită faptului că ionul nitric, nu este reținut la complexul adsorbtiv, el poate fi levigat cu multă ușurință în orizonturile mai profunde. Ca urmare se recomandă ca azotatul de sodiu să se aplice primăvara, înainte de semănat sau în timpul perioadei de vegetație și nu toamna.

Se folosește ca îngrășământ pe solurile acide, fiind recomandat pentru culturile de sfeclă pentru zahăr, cereale, legume.

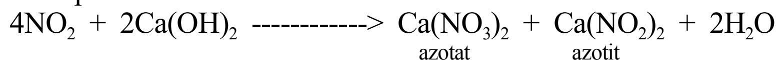
5.2.6.2. Azotatul de calciu $Ca(NO_3)_2$

Azotatul de calciu, este primul îngrășământ chimic, obținut pe cale de sinteză în Norvegia (1905), fapt pentru care mai este cunoscut și sub denumirea de "Salpetru de Norvegia". Pentru obținerea azotatului de calciu, se cunosc mai multe procedee, unul din ele fiind, procedeul de neutralizare a HNO_3 diluat (40-48%) cu $CaCO_3$.



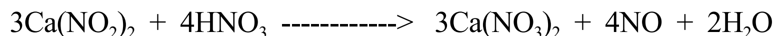
$$2HNO_3 + CaCO_3 \text{ ----------> } Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Soluția de $Ca(NO_3)_2$, este supusă evaporării până la 20% apă, după care este pulverizată și granulată în turnuri speciale. În prezent cea mai eficientă metodă de obținere a $Ca(NO_3)_2$, se bazează pe recuperarea oxizilor de azot din gazele reziduale de la fabricile de HNO_3, și dizolvarea lor în hidroxid de calciu (lapte de var).Acest procedeu constituie în același timp și metodă de depoluare a mediului ambiant.



$$4NO_2 + 2Ca(OH)_2 \text{ ------------> } Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$$

Acest amestec este supus procesului de inversiune, prin tratare cu HNO_3.



$3Ca(NO_2)_2 + 4HNO_3$ ------------> $3Ca(NO_3)_2 + 4NO + 2H_2O$

Prelucrarea soluției de $Ca(NO_3)_2$, pentru obținerea sării solide se realizează prin concentrare, cristalizare și separare.

Proprietăți. Azotatul de calciu, este o sare slabă, cristalizată în sistemul monoclinic, cu greutate moleculară de 164,10, iar greutatea specifică de 2360 kg/m^3.Conținutul în azot diferă în raport cu apa de cristalizare:

$Ca(NO_3)_2 \bullet H_2O$ – conține 15,35 N, fiind foarte higroscopic;

$Ca(NO_3)_2 \bullet 2H_2O$ – conține 14% N, fiind higroscopic;

$Ca(NO_3)_2 \bullet 3H_2O$ – conține 12,8% N, higroscopic;

$Ca(NO_3)_2 \bullet 4H_2O$ – conține 11,8% N. este cel mai puțin higroscopic fiind și cel mai stabil, produs ce se urmărește a fi obținut industrial.

Azotatul de calciu, este foarte higroscopic, la 20 ^0C, punctul de higroscopicitate fiind de 55,4 (cel mai higroscopic îngrășământ chimic). Pentru a-i micșora higroscopicitatea, se amestecă în procesul de fabricație cu NH_4NO_3, până la 4,5% sau cu uree. În primul caz se obține o sare dublă, $NH_4NO_3 \bullet 5Ca(NO_3)_2 \bullet 10H_2O$ cu 15,5% N, puțin higroscopică, care se poate granula. În cel de al doilea caz, prin amestec cu uree, se obține tot o sare dublă $Ca(NO_3)_2 \bullet 4CO(NH_2)_2$ denumită și "kalcuree", care conține 34% azot și 13% CaO, fiind puțin higroscopică. Tot în scopul reducerii higroscopicității, se pudrează granulele cu carbonat de calciu sau se acopăr cu ulei de parafină.

Azotatul de calciu este foarte solubil în apă; în 100 părți apă se dizolvă 50,5 părți de îngrășământ (0 ^0C). Are o reacție fiziologică bazică, motiv pentru care se recomandă cu precădere a fi aplicat pe solurile cu reacție acidă, la culturile de ovăz, orz, cartof, in, cânepă, etc. Se aplică primăvara înainte de semănat sau în cursul perioadei de vegetație.

5.2.7. Îngrășăminte cu azot nitric și amoniacal

Sunt cunoscute și sub denumirea de îngrășăminte nitro-amoniacale. Acestea au acțiune rapidă prin azotul nitric (NO_3^-) și acțiune lentă prin azotul amoniacal (NH_4^+). Din această cauză sunt considerate, îngrășăminte de durată, deoarece ionul nitric acționează rapid asupra plantelor, iar azotul amoniacal, acționează în timp. În această grupă intră: azotatul de amoniu, nitrocalcarul și sulfonitratul de amoniu.

5.2.7.1. Azotatul de amoniu (NH_4NO_3)

Se folosește ca îngrășământ din anul 1935, fiind în prezent cel mai utilizat pe plan mondial (25-30% din producția îngrășămintelor cu azot).

Obținere. Azotatul de amoniu, se obține prin procesul tehnologic de neutralizare a acidului azotic cu amoniac.



$HNO_3 + NH_3$ ---------> NH_4NO_3 ; $\Delta H = - 148,5$ KJ

În procesul de amonizare, rezultă soluții lichide de azotat de amoniu de concentrații 60-80%. Pentru a obține produsul solid, soluțiile se concentrează prin evaporare la 95-97%, când se obține NH_4NO_3 cristalizat, sau la 98-99%, când se obține produsul granulat, printr-un proces suplimentar de pulverizare și răcire.

Proprietăți. Se prezintă ca o sare albă, uneori ușor gălbuie, granulată sau cristalizată diferit (monoclinic, triclinic, cubic), în funcție de temperatura la care a avut loc acest proces.

Greutatea moleculară este de 80,05. Ca îngrășământ conține azot între 33-34,5%N, din care jumătate sub formă nitrică și jumătate sub formă amoniacală.

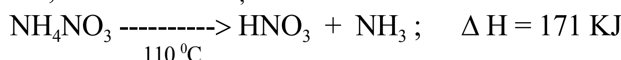
Azotatul de amoniu, este foarte ușor solubil în apă: 118,5 părți la 100 părți apă (0 ^{0}C), solubilitate ce crește cu temperatura.

Se dizolvă de asemenea cu ușurință în amoniac lichid și apă amoniacală, însușire ce stă la baza procesului de obținere a îngrășămintelor lichide cu azot-amoniacații.

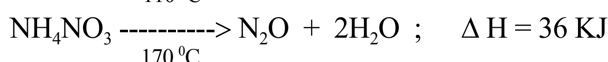
Azotatul de amoniu, este o sare higroscopică, lucru ce produce mari greutăți la păstrare și folosire. În contact cu aerul umed, azotatul de amoniu absoarbe apa, formând la suprafața cristalelor soluții saturate. La temperaturi de peste 32 ^{0}C și umiditate relativă a aerului mai mare de 60%, crește puterea de reținere a apei, fapt ce atrage un proces de recristalizare, însoțit de schimbări de volum. Mărirea volumului, determină o spargere a granulelor ce se transformă într-o pulbere fină, urmată de ruperea sacilor. În vederea reducerii acestui proces, în timpul operațiunii de granulare, se pudrează granulele cu praf de gips, caolin, dolomită, etc.

Totodată se recomandă păstrarea lui în depozite, fără variații mari de temperatură și umiditate.

Azotatul de amoniu, se descompune termic, la temperaturi ce depășesc 100 ^{0}C, după mecanisme care variază în funcție de presiune, condiții geometrice, hidrodinamice și termice.

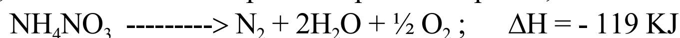


$$NH_4NO_3 \xrightarrow[110\,^0C]{} HNO_3 + NH_3 \; ; \quad \Delta H = 171\ KJ$$



$$NH_4NO_3 \xrightarrow[170\,^0C]{} N_2O + 2H_2O \; ; \quad \Delta H = 36\ KJ$$

Încălzirea bruscă a azotatului de amoniu, la temperaturi mari de 300-500 ^{0}C, determină o descompunere rapidă cu explozie,



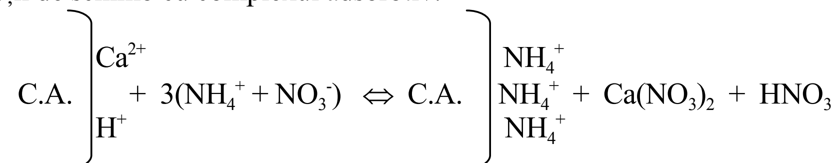
$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2 + 2H_2O + \tfrac{1}{2} O_2 \; ; \quad \Delta H = -119\ KJ$$

Presiunea azotului ajunge la 2 t/cm^2, într-un timp foarte scurt de 0,5x10^{-5} secunde. Descompunerea termică, poate fi diminuată prin adaosul unor stabilizatori ca: uree (0,1%), carbonat de calciu sau carbonat de magneziu (5%), polimetafosfat de sodiu, sulfat de calciu, etc. Capacitatea de explozie a azotatului de amoniu crește în prezența acizilor (sulfuric, azotic, clorhidric), a substanțelor organice (uleiuri, rumeguș, cărbune de lemn), a anumitor metale (aluminiu, zinc, plumb, cupru, nichel, cadmiu), mai ales dacă acestea se află sub formă de pulbere. Azotatul de amoniu, cu un conținut mai mare de 3% apă nu explodează (0,7% umiditate STAS).

Uscarea foarte avansată a azotatului, determină o scădere a stabilității la descompunerea explozivă sub acțiunea șocurilor.

Azotatul de amoniu, are o reacție fiziologică acidă, aciditatea echivalentă fiind egală cu 60.

Comportarea în sol. Introdus în sol, NH_4NO_3 după solubilizare întră în reacții de schimb cu complexul adsorbtiv:



$$C.A. \left.\begin{matrix} Ca^{2+} \\ \\ H^+ \end{matrix}\right\rbrace + 3(NH_4^+ + NO_3^-) \Leftrightarrow C.A. \left.\begin{matrix} NH_4^+ \\ NH_4^+ \\ NH_4^+ \end{matrix}\right\rbrace + Ca(NO_3)_2 + HNO_3$$

Azotul amoniacal este reținut la complexul adsorbtiv, iar cel nitric rămâne în soluția solului, de unde poate fi folosit imediat de plante. În urma formării HNO_3, aciditatea solului crește cu cca. 0,007 unități pH pentru fiecare 100 kg N, aplicat ca îngrășământ. Pentru a contracara influența negativă a

acidității potențiale se recomandă neutralizarea cu carbonat de calciu: la 1 kg îngrășământ s.a. 1 kg de $CaCO_3$.

Este un îngrășământ ce poate fi aplicat pe toate tipurile de sol și la toate culturile. Folosirea unilaterală a NH_4NO_3, ani în șir, este contraindicată, chiar pe cernoziomurile cambice, datorită creșterii mobilității hidroxizilor de aluminiu, cu implicații nedorite asupra plantelor. Se poate aplica, toamna, primăvara sau în perioada de vegetație. În condiții de climă umedă, mai ales pe solurile cu textură ușoară, aplicarea azotatului de amoniu toamna odată cu arătura este mai puțin eficientă, decât primăvara înainte de semănat. Dă foarte bune rezultate la cerealele păioase, poumb, sfeclă pentru zahăr, cartof, legume, viță de vie, livezi, etc. Azotatul de amoniu poate fi utilizat la fertilizarea suplimentară a culturilor de prășitoare și legume, introdus între rânduri la 10-15 cm adâncime.

5.2.7.2. Nitrocalcarul ($NH_4NO_3 \bullet CaCO_3$)

Este un îngrășământ cu azot, pe bază de NH_4NO_3, în amestec cu $CaCO_3$, realizat în scopul reducerii higroscopicității, capacității de aglomerare, reacției fiziologice acide, caracterului exploziv al azotatului de amoniu.

Obținere. Nitrocalcarul se obține, prin amestecarea soluției de azotat de amoniu cu carbonat de calciu, măcinat, raportul dintre cele două componente fiind de 60:40, urmată de granularea amestecului, uscarea, răcirea, sortarea, pudrarea și ambalarea produsului granulat. Între, carbonatul de sodiu și azotatul de amoniu, nu au loc reacții chimice care să ducă la formarea unor compuși noi Atunci când în procesul de fabricare, se folosește $CaCO_3$, costurile nitrocalcarului sunt mai mari cu 15-20 % decât ale azotatului de amoniu, ca urmare a consumului ridicat de energie necesar transportului și măcinării.

Proprietăți. Nitrocalcarul fabricat în țara noastră, este format din 80 % NH_4NO_3 și 16 % dolomit. Conține 28 % azot (14 % azot nitric și 14 % azot amoniacal), 7 % MgO, plus 1 % azotat de calciu. Se prezintă granulat, de culoare alb-cenușiu, galben, verde, în funcție de natura impurităților din dolomită și carbonat de calciu. Are o reacție fiziologică bazică. Se recomandă a fi utilizat pe solurile cu reacție acidă. Se folosește la toate culturile și la aceleași epoci de aplicare ca și azotatul de amoniu.

5.2.7.3. Sulfonitratul de amoniu. $(NH_4)_2SO_4 \bullet NH_4NO_3$

Este un îngrășământ cu azot, obținut prin amestecarea sulfatului de amoniu în diferite proporții. Conținutul în azot substanță activă, variază după proporțiile amestecului:

$(NH_4)_2SO_4 \bullet NH_4NO_3$ ---- 26,4 % N
$(NH_4)_2SO_4 \bullet 2NH_4NO_3$ ---- 28,7 % N
$(NH_4)_2SO_4 \bullet 3NH_4NO_3$ ---- 30,5 % N

Acest amestec îmbunătățește însușirile fizice ale azotatului de amoniu, mai ales higroscopicitatea, gradul de aglomerare, capacitatea de explozie.

Sulfonitratul de amoniu, poate fi obținut pe următoarele căi:

a) prin amestecarea mecanică, a celor două îngrășăminte, în proporții egale de 50 % fiecare, când se obține așa numitul “Salpetru de Leuna.

b) prin neutralizarea cu amoniac a unui amestec de HNO_3 50 % și H_2SO_4 70 %, la o temperatură de 135-150 ^{0}C.

$HNO_3 + H_2SO_4 + 3HN_3$ ----------> $(NH_4)_2SO_4 \bullet NH_4NO_3$

Produsul obținut astfel mai este cunoscut și sub numele de “Salpetru de Montana”.

c) prin introducerea $(NH_4)_2SO_4$, cristalizat și uscat într-o soluție fierbinte de NH_4NO_3, concentrație 80 %.



$(NH_4)_2 + NH_4NO_3$ -------> $(NH_4)_2SO_{4\ 4}NO_3$

Proprietăți. Sulfonitratul de amoniu, este un îngrășământ cu un conținut în azot de 26,4 %-30,5 %, în funcție de compoziția lui. Față de îngrășămintele din care provine, prezintă o serie de avantaje: are un conținut în azot mai mare decât sulfatul de amoniu; este mai puțin higroscopic decât azotatul de amoniu ; nu prezintă pericol de explozie; conține sulf ca element nutritiv; are o tehnologie simplă de fabricație. Are o reacție fiziologică acidă, ceva mai redusă decât sulfatul de amoniu.

Utilizare. Sulfonitratul de amoniu poate fi utilizat pe toate tipurile de sol și la toate culturile. Poate fi administrat atât la fertilizarea de bază, cât și în timpul perioadei de vegetație a plantelor.

5.2.8. Îngrășămintele cu azot sub formă amidică

Din această grupă a îngrășămintelor cu azot, fac parte ureea și cianamida de calciu.

5.2.8.1. Ureea. $CO(NH_2)_2$

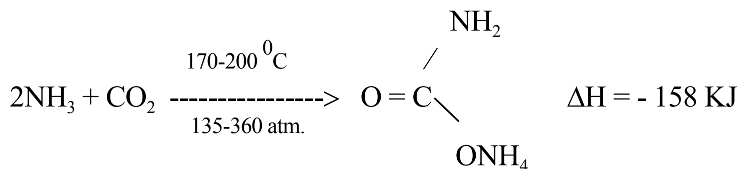
Ureea, diamida acidului carbonic, a fost descoperită în urina umană în 1737 de Rouelle, fiind produsul final al dezasimilării albuminelor în organism. A fost sintetizată prima dată de Wöhler, în 1828, prin izomerizarea cianatului de amoniu: $CONNH_4 \Leftrightarrow CO(NH_2)_2$

Pe cale industrială, ureea a fost produsă în Germania (procedeul Bassarow, 1868) în 1922, iar utilizarea ei ca îngrășământ a început din 1925. În prezent, producția și consumul de uree, ocupă un loc central în cadrul îngrășămintelor chimice cu azot, fiind îngrășământul solid cu cea mai mare concentrație în azot.

Obținere. În prezent în toate instalațiile din lume, pentru obținerea ureei se aplică procedeul Bassarov, care folosește ca materii prime NH_3 și CO_2. Acestea reacționează împreună la temperaturi cuprinse între 170-200 ^{0}C și presiuni mari de 135-360 atmosfere. În scopul atingerii randamentului dorit de 70-80 %, se lucrează cu exces de NH_3.

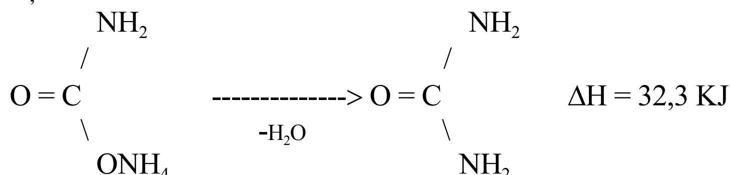
Sinteza ureei din CO_2 și NH_3, are loc în două faze:

- în prima fază, prin reacția dintre NH_3 și CO_2, se formează carbamatul de amoniu



$$2NH_3 + CO_2 \xrightarrow[135\text{-}360\ atm.]{170\text{-}200\ ^0C} O = C\begin{matrix} / NH_2 \\ \backslash ONH_4 \end{matrix} \qquad \Delta H = -158\ KJ$$

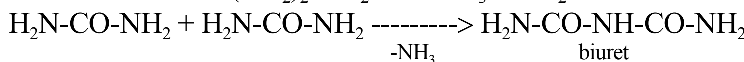
- în a doua fază, carbamatul de amoniu, pierde o moleculă de apă, prin încălzire și se transformă în uree.



$$O = C\begin{matrix} / NH_2 \\ \backslash ONH_4 \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} O = C\begin{matrix} / NH_2 \\ \backslash NH_2 \end{matrix} \qquad \Delta H = 32,3\ KJ$$

Particularitățile procesului de sinteză, constă în aceea că ureea se formează numai în fază lichidă. Soluțiile de uree obținute, sunt prelucrate apoi prin evaporare, cristalizare și granulare.

În timpul evaporării, odată cu creșterea concentrației și a temperaturii, are loc și o creștere a vitezei de hidroliză a ureei și de formare a biuretului: $CO(NH_2)_2 + H_2O = 2NH_3 + CO_2$



$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{} \underset{\text{biuret}}{H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2}$$

Hidroliza ureei, nu influențează asupra calității produsului, ci duce la pierderi de azot sub formă de amoniac. Prezența biuretului în produsul finit, este un lucru nedorit, aceasta fiind un compus chimic toxic pentru plante. Din această cauză în ultima vreme, se acordă atenție obținerii ureei, cu un conținut redus de biuret sub 0,3 %.

Pentru fiecare sortiment de uree (granulată, cristalizată, specială) există norme ce admit un anumit conținut de biuret în uree, maximum de 0,9 %. În scopul preîntâmpinării formării biuretului, este necesar ca evaporarea soluțiilor de uree să aibă loc la o temperatură cât mai joasă posibil, 75-80 ^0C, și o durată de încălzire cât mai scurtă.

Proprietăți. Ureea, este o substanță solidă, cristalină, albă sau ușor roză, fără miros, cu un gust amărui. Are greutatea specifică de 1335 kg/m^3, iar cea volumetrică de 530-640 kg/m^3. Este foarte ușor solubilă în apă, însușire ce crește odată cu temperatura. Astfel, într-o 100 părți de apă se solubilizează 66 părți de uree la 10 ^0C, iar la 20 ^0C, se solubilizează 79 părți. Ureea este de asemenea solubilă în amoniac anhidru, formând un compus de tipul $CO(NH_2)_2 \bullet NH_3$ cu 77,9 % uree și 22,1 % amoniac, proprietate folosită la obținerea îngrășămintelor lichide pe bază de uree. Cu HNO_3, formează azotatul de uree $CO(NH_2)_2 \bullet H_3PO_4$ cu 34,2 % azot, utilizat ca îngrășământ la culturile intensive din sere și solarii, iar cu H_3PO_4, dă fosfatul de uree $CO(NH_2)_2 \bullet H_3PO_4$, folosit ca adaos în hrana animalelor rumegătoare.

Ureea este un îngrășământ cu higroscopicitate foarte redusă; de cinci ori mai mică față de azotatul de amoniu. Concentrația în azot este de 46,6 % N, fiind îngrășământul solid azotos, cu cel mai ridicat conținut în substanță activă (100 kg uree, corespunde la 300 kg azotat de amoniu și 225 kg, sulfat de amoniu).

Comportarea în sol. Introdusă în sol ureea este supusă unor procese de hidroliză sub influența urobacteriilor, cu transformarea azotului amidic în amoniac.

$$O=C\begin{matrix}/NH_2\\ \backslash NH_2\end{matrix} + H_2O \text{------>} \underset{\text{carbamat de amoniu}}{O=C\begin{matrix}/NH_2\\ \backslash ONH_4\end{matrix}} + H_2O \text{----->} \underset{\text{carbonat de amoniu}}{0=C\begin{matrix}/ONH_4\\ \backslash ONH_4\end{matrix}}$$

Hidroliza ureei în sol, este un fenomen ce se petrece foarte rapid, în 2-3 zile în solurile bogate în substanță organică sau pe timp de vară și în 7-10 zile, în solurile sărace în materie organică sau pe timp răcoros (primăvara și toamna). Carbonatul de amoniu format, este un produs instabil și se descompune în bicarbonat de amoniu și amoniac.

$$(NH_4)_2CO_3 \text{------------>} NH_4HCO_3 + NH_3$$

Din această cauză, atunci când ureea se aplică la suprafața solului, fără a fi încorporată imediat au loc pierderi importante de azot, în urma volatilizării amoniacului. Introdusă în sol după administrarea la cel puțin 5 cm, adâncime, aceste pierderi sunt reduse în mare măsură ca urmare a formării hidroxidului de amoniu.

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \text{---------->} NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

Prin aceste procese de hidroliză, ureea nu modifică reacția solului. În primele zile după aplicare, ureea se comportă ca o sare cu reacție fiziologică bazică, pH-ul din jurul granulei fiind aproximativ 8,5 ca urmare a formării amoniacului. Această alcalinitate temporară are efecte negative numai în solurile cu pH-ul mai mare de 7,3. Ulterior amoniacul, este supus nitrificării, reacția schimbându-se spre acid, efectul fiind resimțit numai pe solurile cu capacitate redusă de tamponare (podzoluri, soluri nisipoase).

Datorită faptului că ureea este consumată în întregime, nelăsând nici un reziduu în sol, influența ei atât bazică cât și acidă asupra solului, dispare total.

Utilizare. Ureea este un îngrășământ universal, ce poate fi aplicat cu succes la toate culturile și pe toate tipurile de sol. Se administrează direct în sol la fertilizările de bază toamnă sau primăvara. Poate fi folosită și la fertilizările faziale prin administrarea în sol sau pe cale foliară (0,5-1 %). Fiind mai greu supusă acțiunii de levigare ca urmare a reținerii ionului de amoniu la complexul adsorbtiv, ureea este foarte indicată în regiunile cu precipitații abundente, precum și pe terenurile irigate. În acest ultim caz, se recomandă ca irigarea să se aplice după cel puțin 4-5 zile de la administrarea ureei, pentru a reduce pericolul levigării, fiind cunoscut faptul că ureea este foarte solubilă.

La administrarea ureei, imediat după răspândirea ei pe suprafața solului, se va încorpora fie printr-o arătură adâncă, fie printr-o lucrare superficială, în vederea evitării pierderilor de azot, ca urmare a volatilizării amoniacului. Nu se recomandă aplicarea ureei pe rând, odată cu semințele, deoarece amoniacul care se eliberează în urma proceselor de hidroliză, exercită un efect toxic asupra germinării.

Fiind un îngrășământ concentrat, dă rezultate bune la culturile intensive de legume, pomi, viță de vie. Citricele, piersicul, ridichile, tutunul, specii care se nutresc direct cu azot amidic răspund foarte bine la fertilizarea cu uree. Contrar celorlalte îngrășăminte amoniacale, ureea se amestecă bine cu zgurile și fosfații naturali.

5.2.9. Îngrășăminte cu azot lent solubile

În scopul reducerii pierderilor prin levigare a azotului din îngrășămintele chimice azotoase, cercetările din ultimul timp, au dus la obținerea unor compuși cu azot, lent solubili, din care eliberarea azotului se face treptat, în cursul perioadei de vegetație.

Noul sortiment de îngrășăminte se caracterizează prin: eliberarea treptată a azotului în cursul perioadei de vegetație, în concordanță cu temperatura din sol și cu necesitățile plantelor; pierderile de azot, prin levigare, fixare biologică și volatilizare sunt reduse; sunt bine tolerate de către plante.

Îngrășămintele cu azot lent solubile se obțin industrial din condensarea ureei cu diferite aldehide (formică, acetică, butirică, crotonică) sau prin protejarea granulelor de uree, cu o peliculă de sulf. Cele mai utilizate îngrășăminte cu azot lent solubile sunt:

Ureoformaldehida (Ureoformul). Se obține prin condensarea ureei, cu aldehidă formică (CH_2O), în mediu acid (pH = 2,8-3,0), în raportul molar, uree : formaldehidă de 1,6 : 1, la o temperatură de 30 ^{0}C și durata reacției de o oră. Rezultă compuși de forma polimetilen-uree.

Ureoformaldehida, se prezintă ca o pulbere de culoare albă, amorfă, ce conține cca. 40 % azot din care 75-80 % se găsește în formă greu solubilă, asimilabil în întregime de către plante. Nu se aglomerează în timpul procesului de păstrare, chiar la un conținut de 50 % umiditate. Este mai puțin higroscopică decât ureea. Fiind foarte puțin levigabil, pierderile de azot din sol

scad foarte mult. Este recomandată îndeosebi pentru plantele cu perioadă lungă de vegetație pentru parcuri și plante ornamentale.

Eficacitatea îngrășământului este cu aproape 50 %, mai mare decât a ureei.

Izobutillidendiureea (I.B.D.U.). Este un îngrășământ produs în Japonia, sub denumirea de IBDU, precum și în Germania, sub denumirea comercială de ISODUR.

Se obține prin condensarea ureei, cu aldehidă butirică, în prezența unor cantități mici de acid sulfuric.

Se prezintă , sub forma unui produs solid sau granulat. Are o solubilitate mică în apă (0,01-0,1 g la 100 ml apă). În mediu acid, hidrolizează rapid. Conține 32 % azot (28 %), care se solubilizează în sol în decurs de circa 8 săptămîni.

Crotonilidendiureea. Se obține prin condensarea ureei cu aldehida crotonică. Este fabricată în Japonia, sub denumirea comercială de CYCLODIURREA și în Germania sub numele CROTODUR. Are un conținut de 30 % azot, care se solubilizează în sol, în decurs de 6-8 săpătămîni.

Ureea acoperită cu sulf. Este un îngrășământ, care pune în libertate controlat elementul nutritiv. Se obține prin tratarea ureei preâncălzite la 70 ^{0}C, cu sulf topit la 150 ^{0}C, prin pulverizare. Sulful se depune pe granulele de uree sub forma unei pelicule sticloase uniforme. Se acoperă apoi granulele cu o peliculă de parafină, pentru a închide porii startului de sulf. Produsul conține 31-39 % azot și 10-25 % sulf. Este indicat pentru solurile saline și alcalice.

Ureea-sulfat de amoniu. Se obține prin topirea ureei cu sulfat de amoniu, la temperaturi relativ joase (120 ^{0}C), după care se face granularea. Astfel, cristalele de sulfat de amoniu, se acoperă cu topitură de uree. Produsul obținut conține 22-28 %, iar dacă raportul uree-sulfat de amoniu, este de 4 : 1, produsul obținut conține circa 40 % azot. Ureea din acest îngrășământ are o perioadă de hidroliză mai lungă cu 3-4 săptămîni, în comparație cu ureea obișnuită.

5.2.10. Eficiența folosirii îngrășămintelor cu azot

Eficiența folosirii îngrășămintelor chimice cu azot se exprimă prin sporul de producție care se obține pe kg de substanță activă și prin costul de producție al sporului realizat. Din cercetările efectuate în țara noastră a reieșit că aceste sporuri sunt cuprinse între 80-90 kg la cartof și sfeclă pentru zahăr, 15-20 kg la vița de vie, 10-15 kg la măr, etc. Eficiența îngrășămintelor cu azot este condiționată de o multitudine de factori, dintre care cei mai importanți sunt: tipul de sol, plantele cultivate, forma îngrășământului, condițiile climatice ale anului, dozele administrate, etc.

Referitor la eficiența îngrășămintelor cu azot în raport cu tipul de sol, se poate afirma că la aceleași doze și sub aceeași formă chimică, sporurile de producție sunt mai mari pe solurile luvice, decât pe cernoziomuri.

Reacția solului condiționează tipul de îngrășământ utilizat. În acest sens se fac următoarele precizări; pe solurile acide cu pH-ul mai mic de 6,3, se recomandă administrarea îngrășămintelor cu reacție fiziologică bazică sau neutră ca, azotatul de sodiu, azotatul de calciu, nitrocalcar, uree; pe solurile cu pH-ul cuprins între 6,4-7,3 poate fi utilizat tot sortimentul de îngrășăminte cu azot în special, azotatul de amoniu, ureea, sulfatul de amoniu; pe solurile cu reacție alcalină cu pH-ul mai mare de 7,4 se recomandă sulfatul de amoniu.

Analizată eficienţa îngrăşămintelor cu azot, în raport cu planta cultivată, se constată că acestea reacţionează diferit, ele grupându-se din acest punct de vedere astfel (D.Davidescu, 1963) :

- plante care reacţionează foarte bine : plante furajere, sfecla de masă, salata, tutunul, conopida, sparanghelul, etc;
- plante care reacţionează bine : sfecla pentru zahăr, porumbul, grâul, varza, morcovul, castraveţii, tomatele, mărul, părul, viţa de vie;
- plante care reacţionează potrivit: orzul, secara, plantele leguminoase, dovlecii, păstârnacul.

Folosirea azotului din îngrăşăminte de către plante se apreciază cu ajutorul "coeficientului de valorificare" exprimat prin raportul dintre cantitatea de azot acumulat în sporul de recoltă şi cantitatea de azot substanţă activă, introdusă în sol, sub formă de îngrăşăminte. Acest coeficient de valorificare a azotului variază în funcţie de plantă, vârstă, condiţiile de sol, felul îngrăşământului, fiind cuprins în general între 39-70 %.

Eficienţa îngrăşămintelor cu azot, pentru aceeaşi plantă cultivată, pe acelaşi sol, poate fi diferită în raport cu forma chimică sub care se află azotul în îngrăşământ.

Preferinţele plantelor pentru o formă sau alta de îngrăşământ, este corelată cu epoca de administrare, respectiv cu fenofazele de dezvoltare a plantelor.

Deşi plantele asimilează în egală măsură, atât formele nitrice cât şi cele amoniacale, totuşi unele din ele manifestă anumite preferinţe. Astfel pepenii, sfecla pentru zahăr, rapiţa, hrişca, manifestă preferinţă pentru azotul nitric, în timp ce cartoful, inul, năutul şi orezul, răspund mai bine la îngrăşămintele cu azot amoniacal.

Culturile legumicole, manifestă cerinţe, extrem de variate faţă de azot. În cazul culturilor legumicole timpurii, salata, fasole oloagă, ridichea, o eficienţă mai pregnantă o manifestă azotatul de potasiu şi azotatul de calciu. Pentru culturile legumicole cu perioadă mai lungă de vegetaţie, ceapă, varză, îngrăşămintele cu azot amoniacal, combinate cu îngrăşămintele organice,dau cele mai bune rezultate. Unele legume (ţelina), manifestă preferinţe atât pentru azot amoniacal, cât şi pentru cel nitric.

Eficienţa îngrăşămintelor cu azot trebuie privită şi sub aspectul calitativ al recoltei. În urma aplicării lor judicioase, creşte conţinutul în zaharuri (pomi, viţă de vie), sporeşte cantitatea de gluten din bobul cerealelor, conţinutul de proteină brută din culturile furajere, etc.

5.3. Îngrăşăminte chimice cu fosfor

5.3.1. Rolul fosforului în organismele vegetale

Alături de azot, fosforul este unul din elementele fundamentale ale nutriţiei plantelor. În organismele vegetale, fosforul se află răspândit în întreg aparatul vegetativ, dar cu deosebire în ţesuturile de creştere, seminţe, precum şi în substanţele hotărâtoare proceselor vitale (fosfatide, fosfoprotide, enzime). În plantele verzi, fosforul se găseşte în cantităţi mai mici, decât azotul şi potasiul.

Rolul esenţial al fosforului constă în participarea lui la edificarea substanţelor cu rol energetic (ATP, ADP, NAD) şi la arhitectura moleculară a diferiţilor acizi nucleici.

În plante, fosforul se găseşte sub două forme de compuşi: organici şi anorganici.

Compușii organici, sunt cei mai importanți, ei rezultând în urma reacțiilor de esterificare a acidului fosforic, cu glucidele, lipidele și protidele, sau prin reacții cu funcții aminice. Principalii compuși organici ai fosforului sunt: fitina, fosfatidele, acizii nucleici.

Fitina, constituie una din substanțele de rezervă, cele mai valoroase din produsele vegetale, fiind prezentă în semințe, tuberculi, rizomi, participând la pornirea în vegetație a tinerelor plante. Ea conține 22% fosfor, 12% calciu și 1,5% magneziu. Conținutul semințelor în fitină, diferă în funcție de specie: oleaginoasele conțin 2-3%, leguminoasele 1,02%, gramineele 0,5-1,0%, fitină.

Fosfatidele (fosfolipide), sunt esteri fosforici cu lipidele, formate dintr-un alcool (glicerol, inozitol, aminoalcool), o bază azotată (colina, colamina), acizi grași superiori (stearic, oleic, palmitic) și acid fosforic. Cele mai cunoscute și răspândite fosfatide vegetale sunt: lecitina și cefalina. Fosfatidele se acumulează îndeosebi în embrionul semințelor, oleaginoasele fiind speciile cu cel mai ridicat conținut în fosfatide (1,8-2,0% la soia).

Acizii nucleici, sunt compușii organici cu fosfor cei mai importanți, ei participând la procesele vitale din plante, fiind considerați suportul vieții. Acizii nucleici, au un conținut ridicat în fosfor, de 8-14%, sub formă de acid fosforic, care le imprimă caracterul acid și capacitatea de a forma săruri cu bazele.

Esterii fosforici, posedă însușirea unică de a înmagazina energie liberă ce rezultă în metabolismul plantelor, transmițând-o apoi, prin reacții controlate enzimatic. Cei mai importanți esteri fosforici, bogați în energie, sunt esterii fosforici ai acidului adenilic (acid adenozinmonofosforic, AMP) și anume, adenozindifosfat (ADP) și adenozintrifosfat (ATP

Acidul adenomizmonofosforic (AMP), poate cupla (condensa) una sau două molecule de acid fosforic, formând adenozindifosforic (ADP), respectiv acidul adenozintrifosforic (ATP).

Acizii adenozindifosforic și adenozintrifosforic, sunt universal răpândiți în materia vie, servind nu numai ca transportori de energie, ci și ca agenți de fosforilare care, prin grefarea de radical fosforil pe diferite substanțe, amorsează transformarea enzimatică ulterioară a acestora.

Compușii anorganici, cei mai frecvent întâlniți sunt fosfații alcalini de calciu și magneziu. Aceștia se găsesc în toate celulele vii ale plantelor, mai ales în frunze, tulpini și rădăcini și în cantități foarte mici sau deloc în semințe. Compușii anorganici ai fosforului, reprezintă substanțe de rezervă pentru plante, ei putând fi transferați de la un organ la altul. Acest proces de transfer, are loc mai ales în timpul fructificării, când se formează fitina în semințe, tuberculi și rizomi. De asemenea în cazul insuficienței fosforului asimilabil în sol, are loc un proces de transfer de fosfor anorganic, de la un organ la altul, fenomen întâlnit frecvent la plantele tinere. Prezența fosforului anorganic în frunze, lăstari, tulpini, indică o bună aprovizionare a plantelor cu fosfor, lucru pe care se bazează metodele expeditive de diagnoză foliară. Fosforul influențează în mod favorabil procesul de fructificare la cereale, pomi, viță de vie, legume, precum și acumularea zaharurilor în fructe. Mărește rezistența la ger, cădere și boli, precum și păstrarea legumelor și fructelor. Scurtează perioada de vegetație și grăbește maturare. În primele faze de vegetație stimulează dezvoltarea sistemului radicular. Fosforul reduce cantitatea de apă necesară pentru producerea unei unități de substanță uscată.

Carența fosforului în nutriția plantelor stânjenește creșterea normală a acestora iar fructificarea poate să nu aibă loc.

Simptomele caracteristice carenței în fosfor se manifestă prin oprirea din creștere a plantelor, frunzele rămân mici, se răsucesc și apar pe ele pete sau striații de culoare violet-roșietice, ca urmare a acumulării de pigmenți

antocianici. Acest lucru se remarcă mai ales la frunzele în vârstă. O manifestare caracteristică a carenței în fosfor la toate culturile de câmp, în prima parte a perioadei de vegetație, este dezvoltarea slabă a sistemului radicular cu lipsa rădăcinilor coronariene. Ca urmare plantele se smulg ușor, ele prezentând rădăcini puține și slab ramificate. Carența în fosfor, afectează în primul rând compușii minerali ai acestuia, fapt pentru care determinarea lor, reprezintă un test semnificativ al stării de aprovizionare. În al doilea rând sunt afectați compușii organici cu fosfor și în special fosfolipidele.

Insuficiența în fosfor, se observă mai ales în primăverile reci și uscate, deoarece temperaturile scăzute micșorează mobilitatea anionilor fosforici ca urmare a creșterii forțelor de reținere la complexul adsorbtiv. Dintre plantele cultivate cele mai sensibile la carența în fosfor sunt: sfecla pentru zahăr, cartoful, porumbul, ridichea, tomatele, varza, țelina, gulia, agrișul și mărul. Simptomele vizuale ale carenței în fosfor interferează uneori cu carența în alte elemente, fapt pentru care recunoașterea lor, trebuie făcută cu multă atenție.

Carența în fosfor se manifestă pe solurile care conțin mai puțin de 35 ppm P-AL. Reacția acidă și alcalină, conținutul ridicat de sescvioxizi liberi, textura fină, tasarea și gleizarea solului, reprezintă factori care reduc desorbția și difuzia ionilor de fosfat în sol, diminuând nutriția cu fosfor a plantelor.

Excesul de fosfor nu determină, în mod direct vătămări care să se exteriorizeze prin simptome vizibile pe organele vegetative ale plantelor. Una din cauze ce determină acest lucru este faptul că fosforul care, dintr-un motiv sau altul, nu participă momentan în procesul de metabolism, este stocat în țesuturi atât sub formă de săruri minerale, cât și de compuși organo-fosforici ca fitina, fără consecințe negative. Consecințele negative indirecte asupra stării de vegetație a excesului de fosfor se manifestă prin scurtarea perioadei de vegetație, datorită parcurgerii mai rapide a fenofazelor din ciclul ontogenetic al plantelor, fapt ce atrage o dezvoltare vegetativă slabă a plantelor.

Solurile pe care excesul de fosfor `n sol poate avea consecin]e negative asupra dezvolt\rii plantelor con]in peste 80 ppm P-AL.

Acumularea fosforului în plante. Plantele absorb fosforul din sol sau din soluția nutritivă, sub formă de ioni ai acidului ortofosforic (H_3PO_4), monovalenți $H_2PO_4^-$ - sau bivalenți HPO_4^{2-} . Absorbția se face prin rădăcinile active ale plantei, fiind mai intensă la un pH acid și scăzând lent către domeniul alcalin al reacției solului. Absorbția fosforului de către rădăcinile plantelor, se face activ, fiind strâns legată de respirația rădăcinilor și procesele de metabolism. La începutul perioadei de vegetație, cantitatea de fosfor preluată de plante este mică, absorbția crescând intens, pe măsură ce plantele înaintează în vegetație, consumul maxim înregistrându-se la cerealele păioase, în faza de împăiere-înspicare.

Odată pătruns în rădăcină, fosforul participă imediat la procesele metabolice, aproximativ 80% din fosforul absorbit, fiind inclus în compuși organici după circa 10 minute de la pătrunderea în plantă. Deplasarea fosforului spre organele aeriene ale plantelor se face prin xilem, sub acțiunea moleculelor transportoare de ioni (cărăușilor).

Cele mai ridicate conținuturi de fosfor, se găsesc în boabe și frunze. Din totalul fosforului din bob, compușii anorganici, reprezintă în medie 7-10%, cantitatea cea mai mare găsindu-se în stratul aleuronic și pericarp, care în mod curent se îndepărtează la graminee prin măcinare și cernere, ca tărâțe.

La speciile pomicole, cea mai mare cantitate de fosfor, se află în frunze, apoi în ramurile de rod. Arbuștii fructiferi au în frunze și fructe, un

conținut mai ridicat în fosfor, decât pomii fructiferi. Fosforul este reutilizat de către pomi, deoarece el migrează toamna din frunze, în ramuri, de unde este folosit în anul următor. Fosforul se înapoiază în solul arabil în mai mică măsură decât azotul, în principal prin îngrășămintele organice aplicate.

5.3.2. Prezența fosforului în natură

În litosferă, conținutul în fosfor total este în medie de 0,08-0,12% (Clarke și Washington, 1924) ceea ce reprezintă 10^{15} tone P_2O_5. Fosforul intră în alcătuirea a numeroase minerale, cele mai răspândite aparținând familiei apatitelor: hidroxilapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; fluorapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; francolita, $Ca_{10}[(PO_4)_5CO_3OH]F_2$, etc.

Apatitele se găsesc răspândite în toate rocile magmatice (bazalt, diorit, sienit, granit) care conțin între 0,13 și 0,56% P_2O_5 (Landergen, 1954). În urma procesului de dezagregare și alterare a rocilor magmatice, fosforul din apatite se redistribuie în rocile sedimentare și în hidrosferă.

În hidrosferă, fosforul este foarte abundent, circa 250 miliarde tone P_2O_5 (D.Davidescu, 1981). Se consideră că anual, apa râurilor transportă în mări și oceane, cantități mari de fosfați, echivalente cu circa 34 milioane tone, care se depun în timp sub formă de zăcăminte naturale de apatită.

~n sol, fosforul se afl\ `n cantit\]i mai mici decât azotul, fiind situat pe locul 13 `n cadrul elementelor chimice. Fosforul provine `n sol din rocile de solificare, fapt pentru care con]inutul variaz\ `n func]ie de natura rocii de solificare, vârsta solului, factorii pedogenetici, mod de folosint\, etc. Con]inutul total de fosfor din orizontul superior al solurilor din]ara noastr\, variaz\ `ntre 1-6 t/ha, el descrescând de la solurile b\lane [i cernoziomuri spre luvisolurile albice. ~n general solurile formate pe roci cu textur\ argiloas\, con]in mai mult fosfor (0,05-0,15% P), comparativ cu cele formate pe roci nisipoase (0,01-0,05% P). Pe profil con]inutul cel mai ridicat `n fosfor se g\se[te `n orizontul superior, ca urmare a proceselor de bioacumulare, care au concentrat fosforul `n compu[i organici [i aplic\rii `ngr\[\mintelor.

5.3.3. Formele fosforului în sol

În sol, fosforul se găsește sub formă de compuși anorganici și organici, aceștia aflându-se în faza solidă și soluția solului.

Compușii anorganici provin, în general din mineralele fosfatice primare (apatita), întâlnite în rocile magmatice și sedimentare, pe seama cărora au evoluat solurile. În urma proceselor de alterare au rezultat fosfații primari, secundari și terțiari de calciu și magneziu, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $MgHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, fosfați de aluminiu, $Al(OH)_2{\bullet}H_2PO_4$ (variscita), fosfații de fier, $Fe(OH)_2{\bullet}H_2PO_4$ (strengita), precum și fosfați complecși de K, NH_4, Al, de tipul taranakitelor $(K, NH_4)_3Al_5H_6(PO_4)_8{\bullet}18\ H_2O$. Acești fosfați s-au acumulat în fracțiunile fine ale solului, ei reprezentând 50-70% din fosforul total existent în sol.

În solurile cu reacție neutră și alcalină, boate în carbonați, predomină fosfații de calciu și magneziu, în timp ce în solurile acide, fosforul se află legat

de fier și aluminiu. Fosfații anorganici se caracterizează printr-o mare stabilitate, fiind puțin solubili în apă.

Compușii organici ai fosforului, provin din resturile vegetale și animale, din plasma și produșii de metabolism ai microorganimelor. În acești compuși fosforul se află sub formă de esteri ai acidului fosforic. Acești compuși se găsesc în cea mai mare parte în humus, în materia organică nedescompusă sau în curs de descompunere.

Propor]ia de participare a fosforului `n alc\tuirea humusului este mic\ comparativ cu carbonul [i azotul, raportul C:N:P, fiind de 100:10:1. Din aceast\ cauz\ fosforul care rezult\ din mineralizarea humusului prezint\ o importan]\ redus\ pentru nutri]ia plantelor. Compu[ii organici ai fosforului din sol se degradeaz\ mai u[or decât cei minerali, astfel `ncât fosforul organic devine mai repede accesibil plantelor.

Fosforul din soluția solului. Majoritatea fosfaților din sol, sunt reprezentați prin compuși greu solubili în apă, fapt pentru care în soluția solului, comparativ cu alți ioni, conținutul în fosfor este foarte scăzut. Pentru nutriția plantelor, o importanță deosebită o au sărurile acidului ortofosforic. Aceste săruri prin disociere, dau naștere la anioni fosfați monovalenți, $H_2PO_4^-$, bivalenți HPO_4^{2-}, și trivalenți PO_4^{3-}. Accesibilitatea pentru plante a acestor anioni este diferită ca urmare a coeficientului lor de activitate (pK), variabil în funcție de reacție și concentrație. Anionul monovalent H_2PO_4, reprezintă forma cea mai accesibilă, urmat de anionul bivalent, HPO_4^{2-}. În solurile acide predomină ionii monovalenți, iar în cele cu reacție alcalină, pH > 8, predomină ionii bivalenți. Se desprinde concluzia că, accesibilitatea fosforului pentru plante scade treptat pe măsură ce crește valoarea pH-ului.

5.3.4. Reținerea și fixarea fosfaților în sol

În raport de gradul de solubilitate și accesibilitate pentru plante, fosfații din faza solidă a solului, se pot grupa în două categorii: a) fosfați reținuți prin fenomene de adsorbție (procese fizice) la suprafața particulelor coloidale și b) fosfați fixați în sol prin procese fizico-chimice.

a) Reținerea fosfaților în sol prin fenomene de adsorbție, poate avea loc în forme : ușor schimbabile și în forme greu schimbabile.

Forma ușor schimbabilă, include fosfații adsorbiți reversibil de faza solidă în mediu acid, aceștia găsindu-se în echilibru dinamic cu fosfații din soluția solului, pe care o alimentează atunci când concentrația ei scade, datorită consumului de fosfor de către plante. Reținerea fosfaților în forme ușor schimbabile, poate avea loc direct la suprafața particulelor de argilă, sau prin intermediul unui cation polivalent.

Reținerea directă la suprafața mineralelor argiloase, este o consecință a existenței sarcinilor electrice libere, prin procese de schimb, ionul fosfat fiind reținut.



$$(\text{argilă})OH + H_2PO_4^- \text{ --------->} (\text{argilă})H_2PO_4^- + OH^-$$

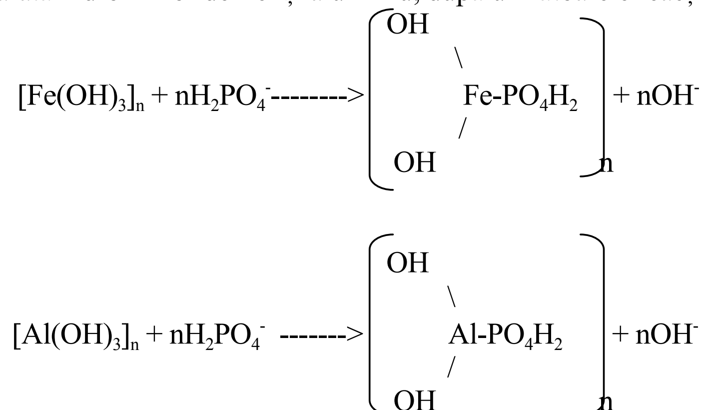
Pe această cale, în general se reține o cantitate mică de fosfor.

Reținerea prin intermediul cationilor polivalenți, prezintă o importanță mai mare, un rol deosebit avându-l cationii de calciu, reținuți la particula coloidală, de care se leagă anionii fosforici, formând fosfați monocalcici la suprafața particulei.

Atunci când complexul adsorbtiv este saturat în baze, reținerea anionului fosforic are loc cu intensitate mai mare. Mineralele din grupa

montmorillonitului, saturate în calciu, pot reține de circa 10 ori mai mult fosfor în forme schimbabile comparativ cu mineralele caolinitice.

Reținerea fosfaților prin adsorbție în *forme greu schimbabile*, are loc în sol la suprafată hidroxizilor de fier și aluminiu, după următoarele reacții:

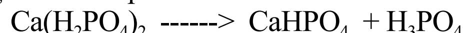


În urma acestor reacții se formează compuși feri-fosforici și alumino-fosforici, din care anionul $H_2PO_4^-$ disociază greu, cu cât mediul este mai acid. Acest fenomen se manifestă cu intensitate în cazul fertilizării cu fosfor a solurilor acide.

b) Fixarea fosfaților în sol. Reprezintă procesul de transformare a fosfaților solubili în fosfați insolubili, greu accesibili plantelor. Procesul de insolubilizare a fosfaților în sol poate avea loc prin următoarele trei căi:

- prin precipitare chimică sub acțiunea ionilor de calciu, magneziu, aluminiu și fier;
- prin blocarea ionilor fosforici în spațiile libere ale rețelelor cristaline a mineralelor argiloase;
- prin fixare biologică (temporară).

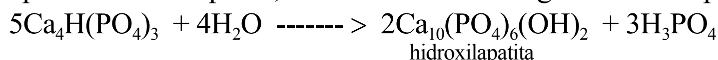
Dintre aceste căi, prima, fixarea prin "precipitarea chimică" este cea mai importantă. Când precipitarea are loc sub influența calciului din soluția solului, sau de la suprafața particulelor coloidale, se formează mai întâi fosfatul secundar de calciu ($CaHPO_4$) care este solubil în solvenți convenționali și accesibil plantelor.



Fosfatul secundar de calciu, evoluează către fosfat octocalcic – $Ca_4H(PO_4)_3$ - parțial accesibil plantelor.



În continuare evoluția duce la formarea compușilor de tipul hidroxilapatită sau fluorapatită, din care fosforul este greu accesibil plantelor.



În această succesiune solubilitatea compușilor rezultați, descrește pe măsură ce fosfatul de calciu nou format este mai bazic.

Când reacțiile au loc cu fierul și aluminiu, termenii finali de evoluție sunt fosfații anhidri de fier ($FePO_4$) și aluminiu ($AlPO_4$), cu foarte mare stabilitate din care fosforul este greu accesibil plantelor. Ca urmare a acestor procese, fosfații reținuți prin adsorbție au mai întâi o structură amorfă, ce evoluează treptat către una cristalină, în care fosforul devine foarte greu accesibil plantelor. Precipitarea chimică, se desfășoară cu intensitate mare cu cât suprafața specifică a coloizilor solului este mai mare. În acest sens se remarcă că $Fe(OH)_3$ are o capacitate de fixare de 30 ori mai mare decât caolinul, iar $Al(OH)_3$, de 160 ori mai mare.

5.3.5. Factorii care influențează accesibilitatea fosforului în sol

Solubilitatea fosfaților din sol și refacerea concentrației de anioni fosfatici ai soluției solului, sunt influențate de: reacția solului, umiditate, temperatură, conținut în materie organică, starea de structurare a solului, etc.

Reacția solului, este factorul cel mai important de care depinde accesibilitatea fosforului din sol, pentru plante. Reacția cea mai favorabilă pentru solubilizarea, mobilizarea și menținerea fosfaților în faza lichidă, este cea din domeniul slab acidă, pH = 5,8-6,2. În domeniul neutru și alcalin ca și în cel moderat și puternic acid, are loc o reducere a concentrației fosforului în soluția solului și fixarea în forme greu solubile a fosforului din îngrășămintele aplicate.

Umiditatea solului, influențează mult mobilitatea și accesibilitatea ionilor fosfat din sol. Pe măsură ce umiditatea se apropie de capacitatea de câmp, cantitatea de fosfor solubilizată crește, dar scade concentrația ca urmare a efectului de diluție. Umiditatea excesivă micșorează solubilitatea fosfaților, ca urmare a reducerii potențialului redox, prin condițiile de anaerobioză ce se creează în sol.

Temperatura, influențează mobilitatea și accesibilitatea fosforului din sol. Pe măsură ce temperatura crește, se mărește concentrația soluției solului în ioni fosfat, ca urmare a creșterii vitezei de desorbție a anionilor fosforici din faza solidă a solului. Creșterea temperaturii de la 5 la 35ºC, în condițiile unui regim hidric normal, contribuie la o mobilitate mai mare a fosforului în solurile fără carbonați. Temperaturile scăzute, accentuează carența în fosfor la plantele tinere, în cursul primăverilor reci.

Materia organică, influențează pozitiv mobilitatea fosfaților din sol și-i protejează față de fenomenele de fixare. Aceasta deoarece acizii huminici, formează cu ionii de calciu, humați de calciu, care leagă ionii fosforici sub forma unor compuși complecși humofosforici de tipul $R\text{-}COO\text{-}Ca\text{-}O\text{-}PO_3H_2$ protejându-i astfel de insolubilizare. Astfel de procese au loc în solurile cu pH-ul mai mare de 7.

În solurile acide, acizii humici, acoperă cu peliculă, oxizii și hidroxizii de fier și aluminiu, astfel că aceștia nu mai intră în contact cu ionii fosforici, protejându-i astfel de insolubilizare. Prin descompunerea materiei organice, rezultă o serie de acizi organici: oxalic, citric, malic, tartric, care au însușiri chelatice, formând complecși stabili de Fe și Al, eliberând anionii fosforici reținuți în forme greu accesibile. Materia organică îmbunătățește valorificarea îngrășămintelor cu fosfor pe toate tipurile de sol și-n mod deosebit pe cele sărace în humus (erodisoluri, luvisoluri, etc).

5.3.6. Zăcăminte naturale de roci fosfatice

Industria îngrășămintelor cu fosfor folosește ca materii prime, zăcăminte de roci fosfatice, de origine magmatică, sedimentară sau hidrotermală.

Descoperite pentru prima dată în Spania (1808), ele au fost ulterior semnalate și în alte zone ale Terrei. Cele mai mari zăcăminte de roci fosfatice din lume se găsesc în Rusia, Maroc, S.U.A., Tunis, Vietnam. Se estimează că totalul acestor zăcăminte, se ridică la 85000 milioane tone P_2O_5.

După geneză, structură mineralogică și origine geologică, zăcămintele de fosfați naturali se împart în două mari grupe în funcție de predominanța mineralelor și anume: apatite și fosforite.

Apatita. Este componentul cel mai important dintr-o serie de zăcăminte fosfatice primare. Cristalizează în sistemul hexagonal și are o structură mineralogică complexă.

Formula empirică este $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, unde fluorul poat fi înlocuit izomorf cu Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}. Se cunosc cinci varietăți principale de apatită: fluorapatita – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (42,23% P_2O_5), clorapatita – $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (40,91% P_2O_5), hidroxilapatita – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (42,40% P_2O_5), carbonatapatita – $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ (37,97% P_2O_5) și francolita – $Ca_{10}[(PO_4)5CO_3OH]$ F_2 (37,14% P_2O_5).

Zăcămintele cele mai mari de apatită se găsesc în Rusia (peninsula Kola), Finlanda, Suedia, Spania și Africa de Sud. Extragerea apatitei se face din cariere deschise, când depozitele sunt la suprafață sau prin lucrări în subteran. Roca având impurități ,acestea se îndepărtează în procesul de prelucrare prin flotație .Se obține în felul acesta concentratul de apatită, care are un conținut mediu de 39-40% P_2O_5, 5-6% $CaCl_2$ și CaF_2, 50-52% CaO, 1% Fe_2O_3, 1% Al_2O_3. Concentratul de apatită, servește ca materie primă pentru fabricarea acidului fosforic, a îngrășămintelor cu fosfor și în special a superfosfatului.

Fosforitele, sunt roci sedimentare de precipitație, formate în terțiar, cambrian, precambrian, constituite în cea mai mare parte din hidroxilapatită și carbonatapatită. Pe lângă acești compuși cu fosfor, fosforitele conțin o serie de ingrediente, nisip, argilă, sescvioxizi (Fe_2O_3; Al_2O_3), carbonat de calciu, etc. În funcție de aceste ingrediente, fosforitele se clasifică în fosforite argiloase cu 25-29,5% P_2O_5, fosforite glauconitice cu 18-20% P_2O_5 și fosforite silicoase cu 12-14% P_2O_5. Zăcămintele cele mai mari de fosforite se găsesc în Rusia, S.U.A. și Maroc.

5.3.7. Clasificarea îngrășămintelor cu fosfor

Îngrășămintele chimice cu fosfor, pot fi clasificate din mai multe puncte de vedere: chimic, tehnologic, agrochimic. Din punct de vedere agronomic, interesează clasificarea agrochimică, care ține seama de gradul de solubilitate și accesibilitate al fosforului pentru plante. Pe baza acestor însușiri, îngrășămintele chimice cu fosfor se clasifică în trei grupe:

- îngrășăminte cu fosfor ușor solubile în apă și cu accesibilitate mare pentru plante;
- îngrășăminte cu fosfor solubile în solvenți convenționali, accesibile plantelor;
-îngrășăminte cu fosfor, parțial solubile în solvenți convenționali, greu accesibile plantelor.

5.3.8. Îngrășăminte cu fosfor ușor solubile în apă

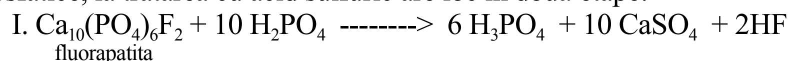
Sunt îngrășămintele cu fosfor cel mai mult folosite în agricultură, cunoscute și sub numele de superfosfați

5.3.8.1. Superfosfatul simplu.

Este primul îngrășământ cu fosfor, obținut industrial în 1843, în Anglia. Din punct de vedere chimic, este un amestec de fosfat monocalcic $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ și gips, $CaSO_4$, însoțit de cantități foarte mici de acid fosforic liber. Gipsul este componenta insolubilă și reprezintă 40-55% din masa superfosfatului, fiind considerat un balast.

Obținere. Materiile prime folosite pentru obținerea superfosfatului simplu sunt: roca fosfatică și acidul sulfuric (65-75%). Principiul obținerii superfosfatului simplu, constă în tratarea rocilor fosfatice (apatite, fosforite) cu acid sulfuric de concentrație 65-75%, într-un astfel de raport, încât să se obțină

dominant, fosfatul primar de calciu, $Ca(H_2PO_4)_2$. Reacția de descompunere a rocii fosfatice, la tratarea cu acid sulfuric are loc în două etape:



I. $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10\ H_2PO_4$ --------> $6\ H_3PO_4 + 10\ CaSO_4 + 2HF$

fluorapatita

Se formează în prima etapă acid ortofosforic, sulfat de calciu și acid fluorhidric.

Sulfatul de calciu, care reprezintă 40-45% din masa superfosfatului, datorită solubilității lui reduse în H_3PO_4 se depune și cu timpul, cristalizează, legând două molecule de apă (gips).

În a doua etapă, acidul ortofosforic format în prima etapă, intră în reacție cu fluorapatita rămasă nedescompusă, și formează fosfat primar de calciu, hidratat.



II. $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14\ H_3PO_4 + 10\ H_2O$ ------->$1O\ Ca(H_2PO_4)_2 \bullet H_2O + 2HF$

Fosfatul primar de calciu se formează treptat. Desăvârșirea procesului de descompunere a rocii fosfatice se face lent, timp de 10-30 zile în camere speciale la temperatura de 30ºC și poartă numele de maturizarea superfosfatului. După maturizare superfosfatul mai conține 4-5,5% P_2O_5 sub formă de acid fosforic liber. În scopul evitării acțiunii corozive, se neutralizează aciditatea liberă cu amoniac, sau prin adaos de substanțe cu caracter bazic (carbonat de calciu, dolomit, fosforite etc

Odată cu neutralizarea acidității libere, se procedează și la granularea superfosfatului în instalații speciale. Prin granulare se evită aglomerarea superfosfatului în timpul păstrării, administrarea pe teren se face mai uniform, viteza de imobilizare a fosforului în sol se reduce. Se consideră că, coeficientul de utilizare a fosforului din îngrășământul garnulat, este de 2-3 ori mai mare, comparativ cu forma pulverulentă.

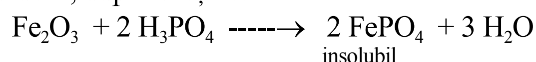
Proprietăți. Superfosfatul se prezintă ca o pulbere de culoare cenușie închisă (fosforite) sau cenușie deschisă (apatite) sau sub formă de granule. Are un miros caracteristic, și este unsuros, când conține resturi de acizi H_2SO_4 sau H_3PO_4; când acizii sunt bine neutralizați, nu are miros.

Superfosfatul simplu se livrează sub două tipuri: pulbere și granulat. Fiecare tip se produce în două calități, în raport de conținutul în P_2O_5.

Fosforul pe care îl conține superfosfatul este în cea mai mare parte solubil în apă, solubilitatea superfosfatului fiind de 39,1 g/l la 25ºC și de 62,3 g/l la 50,7ºC.

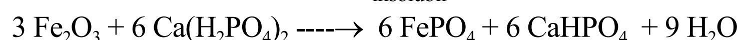
Superfosfatul, are o reacție acidă, atunci când acesta se determină în laborator, însă în câmp din punct de vedere al reacției fiziologice se comportă ca un îngrășământ cu reacție neutră. Densitatea în vrac este de 1250-1400 kg/m^3 pentru produsul pulverulent și de 1000-1050 kg/m^3 pentru cel granulat.

Capacitatea de retrogradare este însușirea nedorită a superfosfatului. Acesta constă în trecerea unei părți de P_2O_5 asimilabil în P_2O_5 neasimilabil. Procesul de retrogradare poate avea loc și în cazul transportului și depozitării, dacă produsul conține mai mult de 3%, oxizi de fier și aluminiu. Aceștia, reacționează cu H_3PO_4 liber, sau chiar cu fosfatul primar de calciu, formând fosfații insolubili, după reacțiile:



$Fe_2O_3 + 2\ H_3PO_4$ -----⟶ $2\ FePO_4 + 3\ H_2O$

insolubil

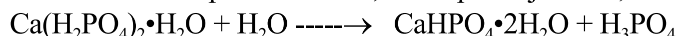


$3\ Fe_2O_3 + 6\ Ca(H_2PO_4)_2$ ----⟶ $6\ FePO_4 + 6\ CaHPO_4 + 9\ H_2O$

Desfășurarea acestor reacții nedorite, obligă la limitarea conținutului în oxizi de fier și aluminiu din materia primă fosfatică.

Transformările superfosfatului în sol. În sol superfosfatul suferă o serie de transformări, a căror intensitate depinde de tipul de sol și de regimul de umiditate. În granula de superfosfat încorporată în sol, pătrunde apa, mai întâi sub formă de vapori, care solubilizează și transformă parțial fosfatul

primar de calciu, în fosfat secundar și acid ortofosforic, soluția solului din jurul granulei devenind foarte puternic acidă, cu un pH în jur de 1,4:



$Ca(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O + H_2O \text{-----}\rightarrow CaHPO_4{\bullet}2H_2O + H_3PO_4$

Fosfatul secundar de calciu rezultat, rămâne sub formă reziduală pe locul unde se află granula, iar acidul ortofosforic, difuzează în solul din jur, acționând asupra componentelor acestuia, în primul rând asupra oxizilor de Fe, Al, Mn și a cationilor din soluția solului sau aflați în stare adsorbită la complexul coloidal. În urma reacției H_3PO_4, cu acești componenți se formează fosfați simpli de Fe, Al, Ca, Mg, precum și fosfați complecși de tipul taranakitelor, $(K, NH_4)_3Al_5H_6(PO_4)_8{\bullet}18\ H_2O$.

Fosfații simpli de fier și aluminiu, calciu, magneziu, la început sunt forme coloidale, cu structură amorfă, din care fosforul este accesibil plantelor. Viteza de cristalizare a fosfatului de aluminiu este mai mică, comparativ cu a fosfatului de fier, el rămânând mai multă vreme accesibil plantelor. Fosfații de fier și aluminiu hidratați, evoluează mai departe în timp, către fosfați anhidri ($FePO_4$, $AlPO_4$), din care fosforul este greu accesibil plantelor.

Fosfații complecși de tipul taranakitelor, evoluează în decursul anilor, către forme cu stabilitate chimică mare. În prezența $Ca(OH)_2$, taranakitele evoluează către apatită, fenomen întâlnit pe solurile cu reacție alcalină, iar în cazul solurilor acide, în prezența $Fe(OH)_3$ și $Al(OH)_3$, acești fosfați complecși, trec în strengită și variscită.

Fosfatul secundar de calciu, $CaHPO_4{\bullet}2H_2O$, rămas sub formă reziduală, în urma solubilizării granulei de superfosfat, evoluează către hidroxilapatită, trecând mai întâi în fosfat octocalcic și fosfat tricalcic sau direct către hidroxilapatită.

Toate aceste transformări ale fosfatului primar de calciu (superfosfatului) sunt influențate și de activitatea biologică din sol. Compușii organici rezultați în urma acestei activități, intervin în reacțiile fosfaților prin fenomene de chelatilizare, transformând o parte din fosfații greu solubili în fosfații accesibili plantelor.

Superfosfatul este un îngrășământ universal, ce poate fi aplicat pe toate tipurile de sol și la toate culturile. Se folosește ca îngrășământ de bază, sau aplicat la cuib și pe rânduri odată cu semănatul (plantatul). Cu cât solul are o capacitate mai mare de reținere a fosforului, cu atât este mai recomandabilă aplicarea locală a superfosfatului.

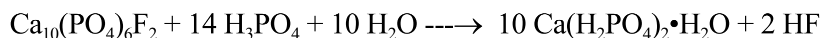
Pe solurile cu reacție acidă, eficiența lui crește, dacă se administrează mai întâi amandamente calcaroase. Pe solurile cu reacție alcalină, ca urmare a faptului că fosforul trece în forme greu asimilabile, pentru a obține o eficiență mai mare a superfosfatului, se recomandă să se administreze doze mai mari, sau să se aplice împreună cu gunoiul de grajd. Datorită conținutului lui scăzut în substanță activă, în prezent producția de superfosfat simplu se află în scădere, în favoarea superfosfatului concentrat.

5.3.8.2. Superfosfatul concentrat.

Este cunoscut și sub denumirea de "superfosfat dublu" sau "triplu", datorită conținutului ridicat în P_2O_5, ca urmare a absenței gipsului din masa lui. A fost obținut în Anglia pentru prima dată, în 1872, folosit nu ca îngrășământ ci ca agent de limpezire a soluțiilor din industria zahărului.

Din punct de vedere chimic este un fosfat primar de calciu $Ca(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O$, însoțit de cantități mici de fosfat secundar de calciu, $CaHPO_4{\bullet}2H_2O$.

Obținere. Superfosfatul concentrat se obține prin tratarea fosfaților naturali (apatita) măcinați, direct cu acid ortofosforic, concentrație 45-50%.


$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14\ H_3PO_4 + 10\ H_2O \longrightarrow 10\ Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\ HF$

Reacția se desfășoară în amestecătoare rotative, durata de contact dintre fosfați și acid, fiind de 1,5-3 minute. Cu ajutorul benzilor transportoare, produsul obținut este trecut în depozitele de maturizare, unde timp de 12-30 zile are loc desăvârșirea procesului de descompunere și cristalizare a fosfatului primar de calciu. În continuare se face neutralizarea acidității libere, uscarea și granularea. Odată cu granularea superfosfatului i se pot adăuga și unele microelemente, ca bor, sub formă de H_3BO_3, 25 kg/t, sau molibden sub formă de $(NH_4)_2MoO_4$, 4,6 kg/t.

Proprietăți. Superfosfatul concentrat se prezintă sub formă de granule, de culoare albă sau gălbuie. În afara componentului principal care este fosfatul primar de calciu (63-73%), produsul conține și alți componenți: fosfat secundar de calciu ($CaHPO_4$), 13-18%, fosfați de fier și aluminiu, 2,3-3,8%, acid fosforic liber 2-3%, silice, fluorosilicați, rocă nereacționată, 5-10%, apă 2-5%. Are un conținut în substanță activă, P_2O_5 cuprins între 38-50% (l2,6-21,8% P). Este solubil în apă; la 25ºC se solubilizează 4%, iar la 50 ºC, 6,2%. Se păstrează bine și se împrăștie cu ușurință, fiind puțin higroscopic. În sol suferă aceleași transformări ca și superfosfatul simplu.

5.3.8.3. Superfosfatul îmbogățit.

Se obține prin descompunerea materiei prime fosfatice cu un amestec, în diferite proporții de acid sulfuric și acid fosforic. Produsul obținut conține 28-32% P_2O_5 total și 2-3% aciditate liberă. Obținerea acestui sortiment, se face în vederea satisfacerii cererilor de îngrășăminte cu concentrații medii în fosfor.

5.3.8.4. Superfosfatul de înaltă concentrație.

Acest produs poate fi obținut prin tratarea rocilor fosfatice cu acid superfosforic, sau prin tratarea superfosfatului cu acid fosforic. În acest ultim caz, superfosfatul concentrat se amestecă cu acid fosforic, la o temperatură de 180-280 ºC, într-o atmosferă de vapori de apă, după care produsul se granulează.

Superfosfatul de înaltă concentrație conține 50-56% P_2O_5 total, din care 92-95% este solubil în apă. Componentul principal este fosfatul primar de calciu anhidru, $Ca(H_2PO_4)_2$. Produsul este mai higroscopic decât superfosfatul obișnuit. În prezent producerea lui, este direct determinată de efiența economică a metodelor de obținere a acidului superfosforic.

5.3.9. Îngrășăminte cu fosfor solubile în solvenți convenționali

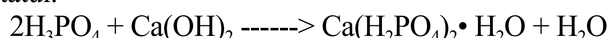
Acestea sunt în prezent mai puțin utilizate în agricultură, dat fiind solubilitatea lor mai lentă în sol, comparativ cu superfosfații. Din această grupă fac parte: precipitatul, termofosfații, metafosfatul de calciu, zgurele fosfatice.

5.3.9.1. Precipitatul ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$).

Este un îngrășământ cu fosfor, constituit în cea mai mare parte din fosfat secundar de calciu, în cantități mai reduse conținând și fosfați de fier și aluminiu, sulfat de calciu, clorură de calciu, etc.

Ca îngrășământ se obține prin neutralizarea acidului ortofosforic (20-25%) cu hidroxid de calciu sau cu o suspensie în apă de carbonat de calciu

(puritate, minimum 95% $CaCO_3$). Procesul are loc în două etape: în prima etapă se formează fosfatul primar de calciu, iar în a doua etapă rezultă precipitatul.

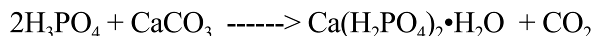


$$2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \text{ ------> } Ca(H_2PO_4)_2 \bullet H_2O + H_2O$$



$$Ca(HPO_4) \bullet H_2O + Ca(OH)_2 \text{ -------> } 2CaHPO_4 \bullet 2H_2O + H_2O$$

În cazul când se folosește o suspensie de carbonat de calciu, au loc reacțiile:



$$2H_3PO_4 + CaCO_3 \text{ ------> } Ca(H_2PO_4)_2 \bullet H_2O + CO_2$$



$$Ca(H_2PO_4)_2 \bullet H_2O + CaCO_3 \text{ ------> } 2CaHPO_4 \bullet 2H_2O + CO_2$$

Fosfatul secundar de calciu format, precipită și se separă prin filtrare, după care se usucă până la 10% umiditate și se ambalează.

Proprietăți. Precipitaul se prezintă sub forma unei pulberi albe, cu aspect microcristalin. Nu este higroscopic, motiv pentru care se păstrează bine și se împrăștie ușor pe teren. Ca îngrășământ conține între 27 și 40% P_2O_5 (11,7-17,5% P). Are solubilitate redusă în apă: 0,23 g/l la 25 ^{0}C, și 0,60 g/l la 50,7 ^{0}C. Este solubil în citrat de amoniu și acizi slabi.

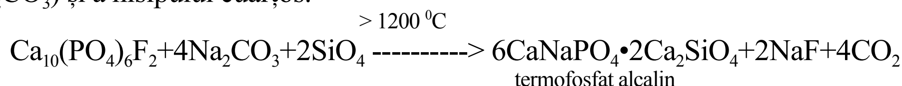
Utilizare. Precipitatul poate fi folosit ca îngrășământ pe toate tipurile de sol. Pe solurile cu reacție acidă, precipitatul este mai eficient decât superfosfatul, deoarece fiind mai greu solubil, rămâne o perioadă mai lungă de timp la dispoziția plantelor și intră mai greu în reacție cu hidroxizii de fier și aluminiu care imobilizează fosfații. Pe solurile saturate cu baze, valoarea sa ca îngrășământ este asemănătoare superfosfatului. Se administrează de preferință toamna, înainte de efectuarea arăturilor.

Deoarece este un îngrășământ scump, se folosește aproape exclusiv la obținerea îngrășămintelor complexe și în floricultură.

5.3.9.2. Termofosfa]ii.

Sunt îngrășăminte cu fosfor, obținute prin prelucrarea termică a fosfaților naturali, în amestec cu diferite adausuri. În raport de substanțele folosite ca adausuri în procesul de prelucrare termică a rocilor fosfatice se obțin: termofosfați alcalini, defluorurați, magnezieni.

Termofosfatii alcalini - $6CaNaPO_4 \bullet 2Ca_2SiO_4$. Se obțin prin tratarea termică (> 1200 ^{0}C), a rocilor fosfatice, în prezența carbonaților alcalini (Na_2CO_3) și a nisipului cuarțos.



$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 4Na_2CO_3 + 2SiO_4 \xrightarrow{> 1200\ ^0C} \underset{\text{termofosfat alcalin}}{6CaNaPO_4 \bullet 2Ca_2SiO_4} + 2NaF + 4CO_2$$

După răcire produsul obținut se macină, prezentându-se ca o pulbere fină, cenușie ce are 26-29% P_2O_5 total, din care 14-18% solubil în citrat de amoniu. Se poate prezenta și sub formă de granule în diametru cuprins între 0,5-2 mm. Are o reacție fiziologică bazică, fiind indicat a se aplica pe solurile cu reacție acidă.

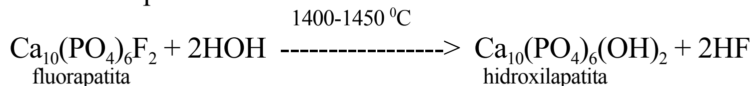
În sol termofosfații alcalini, intră în reacție de schimb cu complexul adsorbtiv, trecând în fosfat secundar de calciu, din care fosforul este accesibil plantelor.

Pătrunderea ionului de sodiu în complexul adsorbtiv, determină o scădere a acidității solului. Silicatul de calciu Ca_2SiO_4 din componența termofosfatului, prin hidroliză lentă trece în hidroxid de calciu care contribuie la reducerea acidității solului, și acid silicic ce intră în reacție cu hidroxizii de Fe și Al, reducând posibilitatea de insolubilizare a fosforului din sol.

Termofosfații defluorurați. $6Ca_3(PO_4)_2 \bullet Ca_2SiO_4$. Se obțin prin tratarea termică a rocilor fosfatice în prezența vaporilor de apă și a dioxidului de

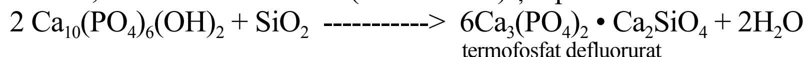
siliciu, când are loc substituirea izomorfă a ionilor de fluor cu ioni oxidril, OH^-. Procesul obținerii termofosfaților defluorurați, are loc în două faze:

-în prima fază prin tratarea hidrotermică a apatitei la 1400-1450 ^{0}C, are loc substituirea fluorului din rețeaua cristalină cu gruparea OH^-, și formarea hidroxilapatitei.



$$\underset{\text{fluorapatita}}{Ca_{10}(PO_4)_6F_2} + 2HOH \xrightarrow{1400\text{-}1450\ ^0C} \underset{\text{hidroxilapatita}}{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} + 2HF$$

-în a doua fază la adăugarea SiO_2, hidroxilapatita, este trecută în fosfat tricalcic, ortosilicat de calciu (termofosfat) și apă.



$$2\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{termofosfat defluorurat}}{6Ca_3(PO_4)_2 \bullet Ca_2SiO_4} + 2H_2O$$

După răcire bruscă, produsul se macină fin, pentru a putea fi utilizat ca îngrășământ. Conțin 20-32% P_2O_5 total, din care 90-97% este solubil în acid citric, 2%.

Termofosfații magnezieni. $Ca_3(PO_4)_2$+Mg_2SiO_4. Se fabrică prin tratarea termică a unui amestec format din minereu fosfatic și silicați de magneziu în special serpentină $3MgO \bullet 2SiO_2 \bullet 2H_2O$. Acest proces, este un proces fizic de topire, cu formarea unei singure faze lichide. Termofosfații magnezieni conțin 19-21% P_2O_5, solubil în acid citric. Se prezintă sub formă de granule sticloase, transparente cu proprietăți bune de curgere. Este un îngrășământ nehigroscopic, recomandat a fi utilizat pe solurile puternic acide, în special pe podzolurile fără magneziu.

Termofosfații, se caracterizează în general printr-un conținut de fosfor asimilabil superior superfosfatului simplu. Se obțin fără consum de acizi, cer condiții mai puțin severe minereurilor fosfatice, sunt nehigroscopice, putând fi folosiți ca atare, pe toate tipurile de sol și în special pe solurile acide. Consumul însă ridicat de energie la fabricarea lor, frânează dezvoltarea industriei acestor produse

5.3.9.3. Zgura lui Thomas, $Ca_4P_2O_9$+$P_2O_5 \bullet SiO_2 \bullet 5CaO$

Se obține ca produs secundar în industria metalurgică care folosește procedeul Thomas de obținere a fontei, în convertizoare cu căptușeală bazică, din cărămizi de dolomită și adaus de CaO, în proporție de 15% în masa topiturii. La temperaturi ridicate de circa 1600 ^{0}C, fosforul este oxidat, trecând în anhidridă fosforică, P_2O_5. Aceasta intră în reacție cu CaO și SiO_2, formând un fosfat tetracalcic, $Ca_4P_2O_9$ și un silicofosfat de calciu, $5CaO \bullet P_2O_5 \bullet SiO_2$, care împreună cu alte impurități se ridică la suprafața topiturii, formând zgura. Ea este colectată în cuve, răcită la aer, și apoi măcinată.

Proprietăți. Sub formă măcinată, se prezintă ca o pulbere cenușie-negricioasă, cu aspect cristalin. Este puțin solubilă în apă; solubilă în acizi slabi și citrat de amoniu.

Principalele componente variază în funcție de mineralele folosite, cantitatea de CaO adăugată, etc, compoziția chimică fiind: 11-24% P_2O_5 total, din care 10-21% asimilabil; 38-55% CaO; 2,5% MgO; 2,5-11% SiO_2; 8-15% Fe_2O_3. Reacția fiziologică a zgurii folosită ca îngrășământ, este bazică.

Transformările în sol. Zgura lui Thomas dă rezultate bune pe solurile acide, ca urmare a reacției ei bazice, fiind din acest punct de vedere superioară superfosfatului. Introdusă în sol, componentele ei, fosfatul tetracalcic, $Ca_4P_2O_5$ și silicofosfatul de calciu, $5CaO \bullet P_2O_5 \bullet SiO_2$, hidrolizează lent, trecând în fosfat tricalcic cu structură amorfă din care fosforul este accesibil plantelor, hidroxid de calciu, care micșorează aciditatea solului și dioxid de siliciu.

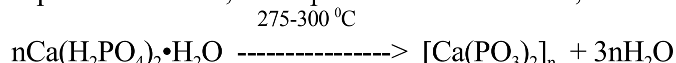
Utilizare. Zgura lui Thomas, având o solubilitate redusă și acțiune lentă, se recomandă a se administra toamna, înainte de efectuarea arăturilor.

Efectul ei remanent, se manifestă și în al doilea și al treilea an. Se folosește ca îngrășământ pe scară largă în Germania, Anglia, Franța, Belgia, etc.

În țara noastră, se folosește procedeul Martin de obținere a fontei, zgurele obținute având un conținut redus în P_2O_5, sub 1%, din care cauză nu se utilezează ca îngrășământ ci doar ca amendament pe solurile acide.

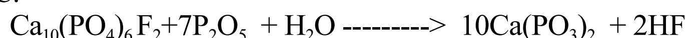
5.3.9.4. Metafosfatul de calciu $[Ca(PO_3)_2]_n$.

Este considerat a fi un îngrășământ de perspectivă, datorită conținutului ridicat în fosfor, 60-65% P_2O_5. Se obține prin deshidratarea fosfatului primar de calciu, la temperaturi de 275-300 ^{0}C;



$$nCa(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{275\text{-}300\ ^0C} [Ca(PO_3)_2]_n + 3nH_2O$$

sau, prin descompunerea minereului fosfatic cu pentaoxid de fosfor, la 1000-1200 ^{0}C.



$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 7P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 10Ca(PO_3)_2 + 2HF$$

Produsul obținut este un lichid siropos care după răcire se transformă într-o masă sticloasă. Aceasta se macină, se cerne și apoi se adaugă 5% $CaCO_3$, pentru a se evita aglomerarea particulelor în timpul păstrării.

Proprietăți. Metafosfatul de calciu, se prezintă ca o pulbere albă, amorfă sau cristalină, insolubilă în apă. Ca îngrășământ conține 60-65% P_2O_5, solubil în acid citric. Este nehigroscopic și neaglomerabil.

În sol, hidrolizează lent, trecând în fosfat primar de calciu, apoi în fosfat secundar de calciu.



$$Ca(PO_3)_2 + 2HOH \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$$

Este recomandat a fi aplicat în zone mai umede, cu soluri bogate în materie organică. Se administrează toamna ca îngrășământ de bază, pentru toate culturile.

5.3.10. ~ngr\[\minte cu fosfor par]ial solubile `n solven]i conven]ionali

Aceste îngrășăminte se obțin prin perelucrarea mecanică a fosfaților naturali sau pin prelucrarea chimică parțială. Din această grupă fac parte: fosfații măcinați și făina de oase.

5.3.10.1. Fosfații măcinați (făina de fosforite).

Rocile fosfatice pot fi utilizate în anumite condiții de sol, direct ca îngrășăminte, după o prealabilă măcinare și cernere, sub denumirea de "fosforite". În acest scop se folosesc rocile fosfatice provenite din Maroc, Algeria, Egipt, Peru, Rusia, care au un conținut ridicat de fosfați amorfi, cu solubilitate ridicată în solvenți convenționali. În aceste roci, fosforul este legat sub formă de fosfat terțiar de calciu $Ca_3(PO_4)_2$, hidroxilapatită $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, carbonatapatită $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$, francolită $Ca_{10}[(PO_4)_5CO_3OH]F_2$.

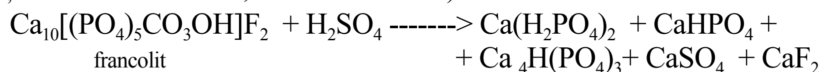
Solubilitatea fosforului în sol din fosfații măcinați, depinde de: aciditatea hidrolitică (Ah), gradul de saturație în baze (V%), conținutul în humus (H%) și starea de asigurare cu fosfor mobil al solului (P_{AL}). Acțiunea acestor factori agrochimici este exprimată prin "indicile oportunității fosforitării solului" - I.O.F.S.,

$$Ah \cdot H^2 \cdot 100$$

$$IOFS = \frac{\text{------------------}}{V \cdot 10^{0,0245} x P\text{-}AL}$$

În funcție de acest indice, fosforitele pot fi aplicate direct ca îngrășământ, numai pe solurile cu IOFS > 2-3.

Tipuri de fosforite. Fosforitele utilizate ca îngrășământ sunt de două feluri: neactivate obținute prin simpla măcinare a fosfaților naturali cu 16-22% P_2O_5 s.a. și fosforite activate, cu 15-24% P_2O_5 s.a. Fosforitele activate, se obțin prin descompunerea lor parțială cu acid sulfuric, când o parte din fosfații insolubili din fosforite sunt trecuți în forme cu solubilitate mai mare (fosfat primar și secundar de calciu, fosfat octocalcic).

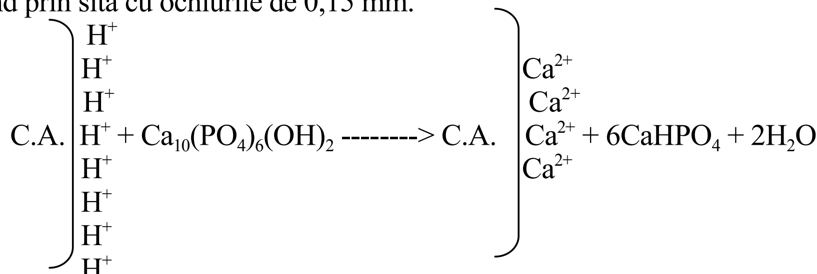


$$\underset{\text{francolit}}{Ca_{10}[(PO_4)_5CO_3OH]F_2} + H_2SO_4 \text{-------}> Ca(H_2PO_4)_2 + CaHPO_4 + Ca_4H(PO_4)_3 + CaSO_4 + CaF_2$$

În țara noastră s-au obținut două sortimente de fosforite activate: fosforita granulată cu 20% P_2O_5 total din care 15,5% solubil în apă și fosforita negranulată cu 24% P_2O_5 total din care numai 6% este solubil în apă. Fiind higroscopice se recomandă a fi păstrate în depozite uscate și aplicate pe teren în termen de 3 luni de la livrare.

Utilizare. Fosforitele se utilizează cu rezultate bune, numai pe solurile acide cu pH mai mic de 5. Pe astfel de soluri hidroxilapatita din fosforite, în prezența ionilor de hidrogen, trece în fosfat secundar de calciu, de unde fosforul este mai ușor accesibil plantelor.

Reacția are loc mai rapid, atunci când fosforita este fin măcinată, 90% trecând prin sita cu ochiurile de 0,15 mm.



$$C.A.\left(\begin{matrix}H^+\\H^+\\H^+\\H^+\\H^+\\H^+\\H^+\\H^+\end{matrix}\right) + Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \text{--------}> C.A.\left(\begin{matrix}Ca^{2+}\\Ca^{2+}\\Ca^{2+}\\Ca^{2+}\end{matrix}\right) + 6CaHPO_4 + 2H_2O$$

Probabilitatea ca fosforitele neactivate de calitate bună să fie eficiente este: foarte mică atunci când IOFS < 8,0, mică la valori ale IOFS cuprinse între 8,1-16,0; mijlocie la valori de 16,1-24; apreciabilă atunci când IOFS este cuprins între 24,1-32,0 și foarte mare, când valorile depășesc 32.

Se administrează toamna, odată cu efectuarea arăturilor, în doze de 1,5 ori mai mari decât îngrășămintele obișnuite cu fosfor (superfosfatul). Nu se recomandă a fi administrate pe solurile cu reacție neutră sau alcalină. Culturile care valorifică cel mai bine fosforitele sunt: lupinul, hrișca, muștar, cânepa, leguminoasele pentru boabe și gramineele perene.

5.3.10.2. F\ina de oase.

Rezultă din calcinarea și măcinarea oaselor degresate și degelatinate. Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare alb murdar, aspră la pipăit și foarte puțin solubilă în apă. Conține 15-34% P_2O_5 total, din care circa 20% este solubil în citrat de amoniu, 2%. Fosforul din făina de oase este reprezentat prin $Ca_3(PO_4)_2$ circa 80% și $Mg_3(PO_4)_2$, circa 2%.

Are o reacție fiziologică bazică, motiv pentru care se recomandă a fi aplicată pe solurile cu reacție acidă. Servește în prezent pentru fabricarea superfosfaților și ca supliment mineral în hrana animalelor.

5.3.11. Eficiența folosirii îngrășămintelor chimice cu fosfor

Comparativ cu îngrășămintele cu azot, sporurile de producție ce se obțin la îngrășămintele cu fosfor sunt mai mici. Astfel un kilogram de fosfor îngrășământ s.a., asigură un spor de producție de 5-14 kg la cereale, 40-70 kg la cartof, 70-110 kg la sfeclă, 6-8 kg la struguri și 7-10 kg la mere.

Eficiența, este condiționată de o gamă largă de factori care se intercondiționează, cei mai importanți fiind: solul, planta cultivată, condițiile climatice, etc.

Eficiența în raport cu solul. Fosforul introdus în sol, sub formă de îngrășăminte poate fi folosit de plante, până în momentul în care este trecut în compuși greu solubili, ca urmare a transformărilor relativ rapide pe care le suferă îngrășămintele în sol. În solurile acide, cu pH-ul cuprins între 5,0-5,5, cu capacitate de schimb cationic mică și un grad de saturație cu baze redus, îngrășămintele cu fosfor greu solubile, sunt cele mai eficiente. Pe solurile cu pH-ul de 6,0-6,5, cu capacitate de schimb cationic mare (> 30 me %) și un grad de saturație cu baze de 75-85%, mai eficiente sunt îngrășămintele cu fosfor ușor solubile în apă.

Textura solului, influențează eficacitatea îngrășămintelor cu fosfor; solurile argiloase, având o capacitate mai mare de reținere a fosforului, comparativ cu cele nisipoase, vor determina o eficientă redusă a îngrășământului la aceeași doză aplicată.

Temperatura și umiditatea solului, influențează eficiența fosforului; o umiditate excesivă sau o lipsă excesivă a apei din sol, însoțită de temperaturi scăzute, accentuează fenomenul de fixare a fosforului în sol, determinând apariția fenomenului de carență.

În scopul creșterii eficienței îngrășămintelor cu fosfor se recomandă a fi aplicate o serie de măsuri ,dintre care cele mai importante sunt:

-corectarea acidității solurilor prin aplicarea amendamentelor calcaroase. Pe această cale scade conținutul hidroxizilor de Fe și Al și crește solubilitatea fosfaților de fier și aluminiu;

-administrarea îngrășămintelor cu fosfor în benzi, odată cu semănatul sau local la cuib, evitându-se astfel contactul cu un volum prea mare de sol și deci procesele de retrogradare a fosforului;

-aplicarea concomitentă a îngrășămintelor organice cu cele minerale. Se crează astfel condiții de protecție contra insolubilizării fosforului;

-utilizarea superfosfatului sub formă de granule.

Eficiența în raport cu planta. Unele specii de plante ca mazărea, hreanul, folosesc mai bine formele greu solubile ale fosforului din sol, ca urmare a puterii de solubilizare mai pronunțată. În general, leguminoasele și plantele cu perioadă lungă de vegetație, pot utiliza mai bine formele greu solubile ale fosfaților din sol. Speciile cu sistem radicular profund (viță de vie, pomi) explorând un volum mai mare de sol, își procură mai ușor fosforul necesar nutriției. În schimb legumele având un sistem radicular mai superficial, nu-și pot acoperi în întregime necesarul de fosfor. Din această cauză ele reacționează mai puternic la aplicarea îngrășămintelor cu fosfor.

Unele specii consumă cantități mai mari de fosfor, altele mai mici. În funcție de necesitățile pentru fosfor, plantele se pot clasifica astfel:

- plante cu cerințe mari, pentru fosfor; speciile furajere, grâul, sfecla pentru zahăr, fasolea, soia, tomatele, țelina, spanacul, vinetele, castraveții;
- plante cu cerințe moderate; porumbul, cartoful, lucerna, varza de toamnă, vița de vie, pomii fructiferi;
- plante cu cerințe reduse: secara, ovăzul, orzul, muștarul, hrișca, hreanul.

În primul an de la aplicarea îngrășămintelor, plantele folosesc doar 10-30% din fosforul introdus în sol. Cu timpul, în urma reacțiilor de schimb

anionic ce se petrec în mod permanent în sol, se ajunge la un grad de utilizare a fosforului de până la 50-60%.

Interacțiunea dintre azot și fosfor. Eficacitatea îngrășămintelor cu fosfor, depinde și de gradul de aprovizionare a solului cu azot.

Îngrășămintele cu azot, favorizează solubilitatea fosfaților mai greu solubili, influența cea mai mare având-o în acest sens, sulfatul de amoniu, urmat de azotatul de amoniu și azotatul de sodiu.

5.4. Îngrășăminte chimice cu potasiu

5.4.1. Rolul și importanța potasiului în organismele vegetale.

Spre deosebire de azot și fosfor care participă la formarea numeroaselor componente organice (glucide, lipide, protide), având deci rol plastic, potasiul se află în celulele vegetale sub formă de ioni liberi (K^+). Teoretic se admite și existența unor compuși organici ai potasiului, însă aceștia se găsesc în cantitate redusă și fără stabilitate mare, motiv pentru care este dificil să se descifreze cu ușurință, mecanismul de acțiune specific. Deși potasiul nu intră în constituția unor compuși organici, el îndeplinește în plantă funcții fiziologice și biochimice foarte importante.

Rolul potasiului în plante constă în activarea a circa 40 de enzime ce aparțin grupelor, sintetazelor, oxireductazelor, hidrolazelor și transferazelor, cu rol în procesul de sinteză, transport, depunere și schimb de energie. Potasiul activează în special enzimele care participă la formarea substanțelor cu greutate moleculară mare (amidon, proteine) din produși cu greutate moleculară mică. Potasiul stimulează glicoliza și ciclul citric. Acțiunea sinergică a îngrășămintelor NK, se explică și prin rolul potasiului în sinteza proteinelor.

Potasiul are un rol important în reglarea regimului hidric al plantelor. Ca urmare a capacității sale de hidratare potasiul menține hidratată protoplasma celulară, păstrează starea de turgescență a celulelor și mărește presiunea osmotică. Aceasta duce la gonflarea celulelor și închiderea stomatelor, ceea ce face ca apa să fie reținută în plantă și atunci când insolația este puternică.

Potasiul influențează de asemenea procesul de fotosinteză. În acest proces, se consideră că potasiu facilitează absorbția energiei luminoase (sensibilizator) și participă la descompunerea apei în procesul de fotoliză. În același timp, potasiul stimulează asimilarea dioxidului de carbon și participă la transportul substanțelor elaborate.

În plante, potasiul se acumulează în toate țesuturile și organele, cu excepția grăunciorilor de clorofilă. Cantități mai mari de potasiu, se acumulează în țesuturile tinere și de cresterte ca și în cele de susținere. Conținutul în potasiu, variază foarte mult în funcție de specie, vârstă, organ și de unii factori de mediu (reacția solului, intensitatea luminoasă, aprovizionarea cu apă etc).

Distribuția potasiului în diferite organe, comparativ cu ceilalți cationi, variază foarte mult: 82 % în fructe, 62 % în rădăcini, 49 % în tulpini, 35 % în frunze. Odată cu înaintarea în vârstă conținutul în potasiu scade, la maturitate el găsindu-se în cantitate minimă în frunze și lăstari.

Potasiul este ușor distribuit din frunzele bătrâne către țesuturile meristematice.

Potasiul influențând procesul de transpirație, reduce consumul de apă, fapt deosebit de important pentru zonele secetoase. Pe lângă rezistența la secetă, potasiul mărește și rezistența plantelor la ger. O nutriție optimă cu

potasiu a plantelor, mărește rezistența acestora la atacul bolilor și dăunătorilor. În acest sens, se remarcă rezistența cartofului la mană; rezistența cerealelor la rugini; rezistența viței de vie la mană; rezistența mărului la rapăn, etc. Potasiul contribuie la îmbunătățirea calității recoltelor, influențând în mod pozitiv forma, culoarea și aroma fructelor, bogăția strugurilor și legumelor în glucide, tușeul și rezistența la rupere a fibrelor textile, etc.

Carența de potasiu la plante. Insuficiența sau lipsa potasiului în sol, perturbă activitatea enzimatică, regimul hidric al plantei, procesele de fotosinteză, cu urmări negative atât asupra cantității cât și a calității recoltelor.

La majoritatea plantelor cultivate, carența în potasiu se manifestă prin așa numita "brunisură" apicală și marginală a frunzelor. Fenomenul se manifestă pe frunzele din etajele inferioare, prin declorofilarea parenchimului de la vârf, ce înaintează pe margine către baza acestora. La început culoarea este verde-gălbuie, ce trece apoi ca urmare a completei declorofilări, în galben, zonele afectate necrozându-se de la vârf, pe margine, către bază și nervura mediană. În cazul speciilor dicotiledonate ca și a plantelor cu frunze late, decloroficarea și necroza parenchimului înaintează de la margine către centrul frunzelor.

La vița de vie, plantată pe soluri deficitare în potasiu, pe terenuri înclinate cu expunere sudică și sud-vestică, în cazul unei încărcături mari de rod, apare manifestarea numită "frunză neagră", caracterizată prin aceea că la frunzele cel mai mult expuse insolației, vârful și marginile devin brun închise cu reflexe roșietice, suprafețele afectate chiar dacă se necrozează, se mențin atașate de porțiunile vii, astfel încât conturul acestora rămâne neschimbat.

Ca urmare a dezvoltării mai slabe a țesuturilor de susținere din tulpină, plantele anuale cultivate pe soluri deficitare în potasiu, sunt predispuse la frângere și cădere.

Carența în potasiu afectează procesul de fructificare și calitatea recoltei. La tomate, fructele se coc neuniform, jumătatea bazală, rămâne multă vreme verde sau galben-verzuie; la castraveți, fructul este diform, de grosime neuniformă cu strangulări și îngroșări colorate netipic; la vița de vie, strugurii rămân mici, nedezvoltați, acri, ca urmare a acumulării insuficiente de zaharuri.

Deficiența de potasiu, apare de regulă pe solurile care conțin mai puțin de 80 ppm K mobil, fenomenul fiind amplificat de: reacția acidă, conținutul ridicat în humus, carbonați, săruri solubile de calciu și magneziu, textură argiloasă, porozitate de aerație redusă, exces de umiditate și unele condiții climatice ca, nebulozitatea accentuată, precipitații abundente, temperaturi ridicate.

Carența în potasiu se manifestă de regulă la speciile mari consumatoare: sfecla pentru zahăr, cartof, floarea-soarelui, tutun, tomate, varză, țelină, viță de vie, pomi și arbuști fructiferi.

Excesul de potasiu în sol (creat accidental ca urmare a aplicării neuniforme a îngrășământului) afectează nutriția plantelor cu magneziu, iar pe solurile nisipoase și cea cu calciu. Micșorarea ușoară a conținutului de clorofilă în plante, ce are loc odată cu scăderea conținutului magneziului, se exteriorizează printr-o tentă mai deschisă a colorației verzi a frunzelor, recolta fiind diminuată neânsemnat. La unele specii (legume, pomi) carența indusă de calciu, determinată de excesul de potasiu, se manifestă prin deprecierea calității producției și a aspectului comercial. Astfel, putrezirea umedă, mucilaginoasă, a inimii și marginii superioare a frunzelor de salată ca și putrezirea rapidă a merelor în depozit, reprezintă o consecință a carenței secundare de calciu. Prăbușirea amară a merelor în depozit (bitter pit) este provocată de înrăutățirea secundară a nutriției cu calciu și magneziu, ca urmare a excesului de potasiu.

5.4.2. Prezența potasiului în natură.

În litosferă, potasiul ocupă ca frecvență locul 7 după Si, Al, Fe, Ca, Mg, și Na.

Conținutul mediu al litosferei în potasiu total este de 2,4 %. Potasiul reprezintă 1,37 % din numărul total al atomilor scoarței terestre, fiind mai frecvent de 28 ori decât fosforul și de 250 ori decât azotul. În acoarța terestră, potasiul se găsește în cea mai mare parte în silicații naturali și anume în feldspații ortoclazi (cu potasiu) care reprezintă 14 % din scoarță și în mice, care reprezintă 10,2 %.

În hidrosferă, potasiul se află în cantități mari în apa mărilor și oceanelor, precum și în unele lacuri. Din totalul sărurilor existente în oceanul planetar, potasiul reprezintă 1,1 %. Apa mărilor și oceanelor conține în medie o cantitate de 0,100-0,370 g/l, ceea ce reprezintă 0,100-0,370 kh potasiu la 1 m^3. Anual apele fluviilor și râurilor aduc în mări și oceane, cantități importante de potasiu, estimate la 48.000.000 tone.

În Marea Neagră, conținutul total de săruri este de 1,55-1,74 %, ceea ce reprezintă o sursă inepuizabilă de K.

În sol, potasiul provine din rocile de solificare, mineralele primare și secundare, îngrășăminte chimice și organice. Sursa cea mai imporatantă de potasiu, o reprezintă mineralele primare din rocile eruptive reprezentate prin: feldspați ortoclazi; ortoză - $K(Al, Si_3O_8)$; microclin – $6SiO_2 \bullet Al_2O_3 \bullet K_2O$, cu un conținut de 7-9 % K; mice – $K(Mg, Fe)_3\ (HO,F)_2(AlSi_3O_{10})$ ce conțin 4,5-5 % K și illit mineralogic, cu o structură asemănătoare micelor, ce conțin 7 % K.

Odat\ cu intensificarea , proceselor de alterare, mineralele primare, pierd o parte din bazele solubile, fapt ce duce la transformarea lor `n minerale argiloase (caolinit, clorit, montmorillonit, vermiculit, illit hidratat, etc). Acestea au un con]inut mai sc\zut `n potasiu, dar prezint\ o capacitate de schimb cationic din ce `n ce mai mare, potasiu devenind mai u[or accesibil plantelor.

Solurile formate pe roci eruptive, care conțin cantități mari de minerale potasice, prezintă conținuturi ridicate în potasiu, comparativ cu solurile formate pe roci sedimentare și metamorfice. În același timp, solurile cu o textură argiloasă sunt mai bogate în potasiu, față de cele cu textură grosieră, ca urmare a prezenței mineralelor secundare (argiloase).

Distribuția potasiului pe profilul de sol, este în funcție de tipul genetic. În zonele de stepă, unde solurile sunt slab diferențiate din punct de vedere morfologic, conținutul în potasiu este mai mare în orizontul superior (Am), în timp ce la solurile evoluate, cu profilul bine diferențiat, potasiu se găsește în cantitatea cea mai mare, în orizontul Bt.

Solurile din țara noastră, au în orizontul arabil un conținut în potasiu total, cuprins între 0,2-0,4 %, ceea ce reprezintă 40-80 t/ha K_2O. Deși această rezervă de potasiu este foarte mare, numai o mică parte din ea devine ușor accesibilă plantelor.

5.4.3. Formele de potasiu din sol

În sol potasiu se găsește de la forme greu solubile și greu accesibile plantelor până la formele solubile în apă și ușor accesibile plantelor. După gradul de solubilitate pentru plante, potasiul din sol poate fi grupat astfel:

- *potasiu nativ sau inert* ce intră ca element constitutiv în rețeaua mineralelor primare și secundare care alcătuiesc argila și scheletul solului. Din cantitatea totală a potasiului existent în sol, acesta reprezintă 97-99 %. Deoarece mineralele respective sunt rezistente la alterare, această formă nu este accesibilă plantelor;

- *potasiu neschimbabil*, potențial accesibil sau potasiu "fixat" sub formă neschimbabilă, reprezintă fracțiunea de K, reținută de mineralele argiloase ca ion compensator de sarcină, care nu se deplasează prin schimb cu reactivi uzuali (sare de amoniu sau sare neutră). Potasiul fixat, reprezintă o rezervă potențială importantă de aprovizionare a plantelor cu acest element constituind în același timp și o formă de tranziție între potasiul schimbabil și cel din rețeaua cristalină (potasiul inert).

- *potasiu schimbabil*, este reprezentat prin ionii de potasiu reținuți de sarcinile electrice negative ale complexului coloidal constituind forma labilă, accesibilă plantelor prin procese de schimb cationic. Potasiul schimbabil poate fi reținut și de coloizii organici ai solului prin grupările carboxilice și fenolice de la suprafața lor, cea mai mare parte fiind însă reținută de fracțiunea minerală. Schimbul de cationi se petrece la interfața dintre particulele coloidale (strat difuz) și soluția liberă a solului, până la stabilirea unui echilibru.

Variația conținutului în potasiu schimbabil, este în funcție de tipul de sol și gradul de debazificare al acestuia (40-450 ppm K schimbabil). Solurile saturate cu baze, conțin cantități mari de potasiu schimbabil, în timp ce cele debazificate (brune-luvice, luvisoluri albice), au conținuturi scăzute în această formă a potasiului. Raportată la potasiu total, forma schimbabilă reprezintă sub 1,9 %.

- *potasiu solubil* din soluția solului, reprezintă forma cea mai accesibilă pentru plante. Concentrația potasiului în soluția solului variază între 0,1-0,3 me/l, ceea ce reprezintă 0,1-0,3 % din potasiu total. Cantitatea de potasiu solubilizat în soluția solului este de 4-18 kg/ha, cu totul insuficientă pentru necesitățile plantelor; 40-60 kg K_2O la cerealele păioase; 140-160 kg/ha, la cartof, 100-300 kg/ha la vița de vie.

Între formele potasiului din sol, există un echilibru dinamic, care se reface ori de câte ori acesta este deranjat:

5.4.4. Zăcăminte naturale cu săruri potasice

Îngrășămintele potasice, au ca sursă principală de materii prime zăcămintele naturale de săruri potasice, a căror origine o constituie apa mărilor și oceanelor.

Rezervele mondiale de săruri potasice, se estimează la circa 50 miliarde tone, K_2O, din care 48 % se află în Rusia, 36 % în Canada, 4 % în Germania, restul găsindu-se în S.U.A., Franța, Israel, etc. În țara noastră, cercetările geologice au pus în evidență în 1958, un important zăcământ de săruri potasice în județul Neamț la Gârcina, Tazlău, Gălean, Bălțătești,Schitu Frumoasa, estimat la peste 300 milioane tone, K_2O.

În general, zăcămintele potasice au o compoziție complexă în masa lor intrând un număr mare de minerale dintre care cele mai importante sunt clorurile (silvin, silvinit), sulfații (glaserit, langbeinit, polyhalit), nitrații, feldspații (microclin, orthoclaz) și micele (biotit, muscovit).

5.4.5. Clasificarea îngrășămintelor chimice cu potasiu

Îngrășămintele chimice cu potasiu se clasifică după criterii chimice, tehnologice și agrochimice. Din punct de vedere agrochimic îngrășămintele cu potasiu, se clasifică în trei grupe, și anume:

- îngrășăminte potasice concentrate cu solubilitate mare în sol;
- îngrășăminte potasice brute;
- subproduse (deșeuri) bogate în potasiu.

5.4.6. Îngrășăminte potasice concentrate

Se obțin prin prelucrarea mineralelor potasice brute, cu ajutorul diferitelor procedee. În această grupă intră: clorura de potasiu, sarea potasică, sulfatul de potasiu.

5.4.6.1. Clorura de potasiu., KCl

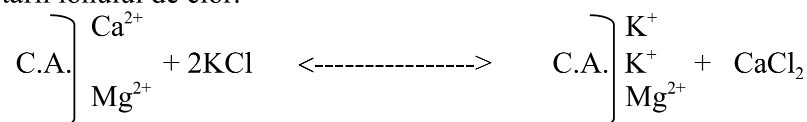
Este un subprodus ce se obține în mod curent din silvinit, unde KCl se găsește împreună cu NaCl. Separarea celor două componente se face prin mai multe metode și anume:

- metoda dizolvării silvinitului; această metodă se bazează pe solubilitatea diferită a celor două săruri în raport cu creșterea temperaturii. NaCl își modifică foarte puțin solubilitatea odată cu creșterea temperaturii în timp ce KCl își mărește foarte mult solubilitatea .Silvinitul se introduce într-o soluție fierbinte la 90-100 ^{0}C, saturată cu NaCl; în această soluție se dizolvă acum numai KCl iar clorura de sodiu rămâne în reziduu. Soluția se separă de reziduu și prin răcire la 20-25 ^{0}C, KCl cristalizează. Aceasta se usucă și se ambalează.

- metoda flotației; este folosită în prezent pe scară largă, aproximativ 60 % din producția mondială de KCl, obținându-se prin flotație. Metoda constă în sfărâmarea și măcinarea silvinitului, iar în soluția saturată de NaCl + KCl se adaugă agenți de flotație (amine alifatice). Cristalii de KCl sunt înconjurați de o pelicula protectoare cu bule de aer în jur, făcându-i să plutească. Odată ridicați la suprafață sunt culeși, uscați și ambalați.

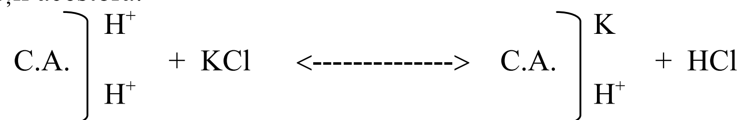
Proprietăți. KCl, se prezintă ca o sare albă, cristalizată în sistemul cubic, cu solubilitate mare în apă; la 0 ^{0}C într-o 100 părți apă se dizolvă 27,6 părți KCl. În stare pură conține 63,17 K_2O (52,43 % K). Produsul tehnic, ca îngrășământ poate avea culoare cenușie, când se obține prin metoda cristalizării parțiale, sau roză, când se obține prin metoda flotației. Ca îngrășământ conține 60-62,5 % K_2O. Este un îngrășământ ușor higroscopic; dacă umiditatea relativă a aerului în timpul păstrării depășește 60 %, cristalele absorb apa, aglomerându-se. În scopul prevenirii acestui fenomen, în timpul procesului de fabricație se adaugă diferiți inhibitori ca: clorura de plumb în amestec cu ferocianura de potasiu, care duc la formarea unor cristale mari, neaglomerabile. Are reacție fiziologic acidă.

Utilizare. KCl, se folosește în general puțin ca îngrășământ, ea utilizându-se de regulă la producerea îngrășămintelor complexe. Atunci când este folosită direct ca îngrășământ se recomandă să fie administrată pe solurile saturate în baze din toamnă, odată cu arătura de bază, în scopul îndepărtării ionului de clor.



$$\text{C.A.}\left]\begin{matrix} Ca^{2+} \\ \\ Mg^{2+} \end{matrix}\right. + 2KCl \quad \text{<---------------->} \quad \text{C.A.}\left]\begin{matrix} K^+ \\ K^+ \\ Mg^{2+} \end{matrix}\right. + CaCl_2$$

Administrată pe solurile acide, are efecte negative prin accentuarea acidității acestora:



Nu se administrează plantelor sensibile la clor; viță de vie, cartof, tutun, etc.

5.4.6.2. Sarea potasică.

Este îngrășământul cu potasiu cel mai folosit în agricultură. Acest îngrășământ se obține prin amestecul KCl, cu săruri naturale de potasiu măcinate (silvinit – KCl NaCl, carnalit – KCl $MgCl_2$ $6H_2O$, kainit – 4KCl $4MgSO_4$ $11H_2O$). În funcție de proporția de amestec dintre KCl și sărurile naturale potasice se obțin trei sortimente de sare potasică:

- *sare potasică 50 %.* Se prezintă sub formă de cristale de culoare alb-cenușie. Conținutul în substanță activă este de 48-52 % K_2O (40-43 %). Este higroscopică ca urmare a unui conținut de circa 13 % NaCl, motiv pentru care se recomandă a fi păstrată în spații închise.
- *sare potasică 40 %.* Se prezintă ca o pulbere cristalină, de culoare cenușie roză cu cristale galbene și roșii, în funcție de natura impurităților. Conținutul în substanță activă variază între 38-42 % K_2O.
- *sare potasică 30 %.* Se prezintă sub formă de granule cu diametru mai mic de 3 mm, de culoare roșietică. Conținutul în substanță activă este de 28-32 % K_2O . Se recomandă pe solurile cu textură medie și argiloasă.

Sarea potasică este un îngrășământ ușor solubil în apă: la 0^0C în 100 părți apă, se dizolvă 30-35 părți de sare. Are o greutate volumetrică de 940-1180 kg/m^3. Reacția fiziologică este neutră. Se recomandă pentru toate tipurile de sol și la toate culturile.

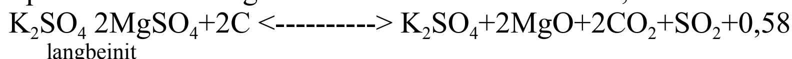
5.4.6.3. Sulfatul de potasiu. K_2SO_4

Ocupă în sortimentul actual al îngrășămintelor cu potasiu, o pondere redusă ca urmare a faptului că este un îngrășământ scump. Se poate obține prin unul din procedeele:

- prin reacția de dublu schimb între sulfatul de magneziu și clorura de potasiu;



- prin reducerea langbeinitului cu cărbune sau cocs;



- prin prelucrarea polimineralelor; roca măcinată se tratează cu o soluție concentrată de NaCl încălzită la 65-70 ^{0}C, când se dizolvă, kainitul, silvinitul, schöenitul, leonitul și alte minerale solubile ,iar în reziduu rămâne, langbeinitul, polhalitul și gipsul. Soluția se limpezește prin decantare și este trimisă apoi la instalația de cristalizare sub vid. Se obține astfel un număr de trei tipuri de îngrășăminte potasice:
- *kalimag I*, constituit din schöenit, K_2SO_4 $MgSO_4$ $6H_2O$ cu 31 % K_2O;
- *kalimag II*, constituit din langbeinit – K_2SO_4 $2MgSO_4$ impurificat cu polihalit, K_2SO_4 $MgSO_4$ $CaSO_4$ $2H_2O$, cu un conținut de 16-20 % K_2O;
- *sulfat de potasiu* – K_2SO_4 cu 53 % K_2O.

Proprietăți. Sulfatul de potasiu se prezintă ca o sare de culoare albă, ce cristalizează în sistemul rombic sau hexagonal. Este solubil în apă; la 0^0C într-o 100 părți apă se dizolvă 6,85 părți. Nu este higroscopică, motiv pentru care se păstrează fără dificultate. Ca îngrășământ conține 48-53,5 % K_2O. Are greutate volumetrică de 1300 kg/m^3.

În sol se comportă ca un îngrășământ cu reacție fiziologică acidă, ionul de K^+ este preluat de plante sau reținut la complexul adsorbtiv; anionul SO_4^{2-}, se combină cu cationii bazici, formând săruri neutre, iar cu hidrogenul formează acid sulfuric, contribuind la acidifierea soluției solului.

Este un îngrășământ, recomandat în primul rând pentru culturile intensive de legume din sere și solarii, precum și în floricultură, înfluențând în mod pozitiv culoarea florilor și a frunzelor, datorită conținutului în sulf. Este recomandat de asemenea pentru culturile sensibile la clor, din familia Solanaceae (tutun). În plantațiile viticole și pomicole, afectate de cloroză calcaroasă, se recomandă aplicarea în doze de 500-700 kg/ha annual, pentru echilibrarea relației potasiu-calciu.

5.4.7. Săruri potasice brute., folosite ca îngrășăminte

Acestea sunt obținute în urma aplicării mecanice a mineralelor potasice. Se utilizează în general pe cale restrânsă. Sărurile potasico-magneziene brute de la Tazlău, conțin în medie 9 % K_2O și 6-7 % MgO. Se prezintă ca o pulbere cenușie, parțial solubilă în apă. Este higroscopică și se aglomerează în timpul păstrării. Au o reacție potențial acidă. Recomandat ca îngrășământ de bază, aplicat toamna, pentru porumb, sfeclă pentru zahăr și pășuni.

5.4.8. Deșeuri sau subproduse bogate în potasiu folosite ca îngrășăminte

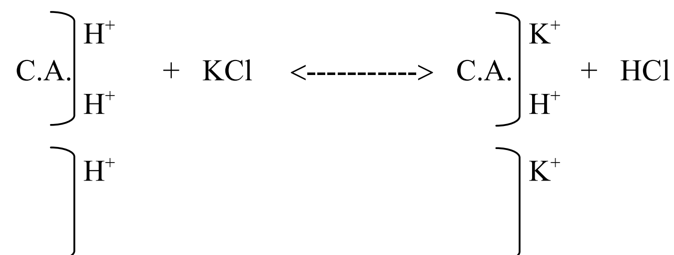
Ca deșeuri provenite din industrie se pot folosi: praful de ciment, cenușa de huilă, reziduurile de la fabricarea spirtului. Un subprodus valoros, ce poate fi utilizat ca îngrășământ potasic, îl reprezintă cenușa. Aceasta rezultă în urma arderii diferitelor organe vegetative ale plantelor, care nu mai pot fi folosite în hrana animalelor (paie mucegăite, coceni de porumb mucegăiți, silozuri alterate, etc). Cu excepția azotului care se pierde prin ardere, cenușa conține toate elementele nutritive de care plantele au nevoie.

Este considerată un îngrășământ potasic, ca urmare a conținutului ridicat în acest element, de 9-36 % K_2O, în funcție de proveniență.

În compoziția cenușei, intră numeroase microelemente fapt pentru care, are o eficiență sporită. Cenușa se administrează în sol, toamna, odată cu arătura de bază. Dozele sunt cuprinse între 0,6-1,2 t/ha

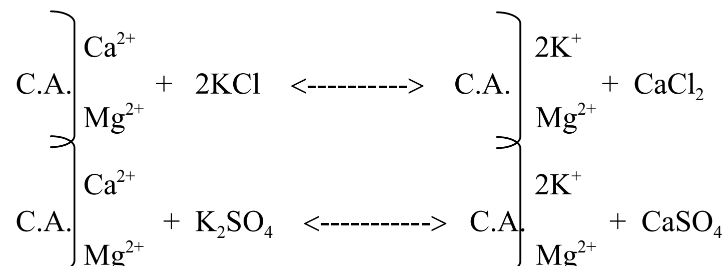
5.4.9. Transformările în sol a îngrășămintelor cu potasiu

Introduse în sol, îngrășămintele cu potasiu fiind solubile, hidrolizează ușor, ioni de K intrând în reacții de schimb cu complexul coloidal. În cazul solurilor acide, reacțiile care au loc sunt:





În urma acestor reacții are loc un proces de acidifiere treptată a solurilor. Pe solurile eubazice reacțiile care au loc la administrarea îngrășămintelor potasice sunt următoarele:



În urma procesului de schimb cationic, ionul de K este reținut la complexul coloidal, ionii de Ca și Mg, trecând în soluție unde cu ionii de Cl^- și SO_4^{2-} formează săruri solubile. Are loc pe această cale o debazificare a complexului coloidal, ce duce în timp la un proces de acidifiere. Se deduce concluzia că și pe solurile slab acide ca și pe cele cu reacție acidă, se impune asocierea aplicării îngrășămintelor potasice cu acțiunea de corectare a reacției solului prin aplicarea amendamentelor calcaroase.

5.4.10. Eficiența îngrășămintelor cu potasiu.

Sporurile de producție, realizate de îngrășămintele potasice sunt mult mai mici, decât cele obținute de îngrășămintele cu azot sau fosfor. Astfel, sporul mediu de recoltă la 1 kg K_2O substanță activă, este de 1,0-1,5 kg la cerealele păioase, 15-20 kg la sfecla pentru zahăr, 10-15 kg la cartof.

Eficiența îngrășămintelor cu potasiu este condiționată de tipul de sol, de planta cultivată, de felul îngrășământului, modul de aplicare, condițiile climatice.

Eficiența în raport cu solul. În general solurile care au un conținut scăzut în potasiu accesibil plantelor (solurile luvice) răspund mai bine la aplicarea îngrășămintelor potasice. Cernoziomurile, cernoziomurile cambice, solurile brune roșcate, formate pe löess, luturi loessoidizate și marne, având un conținut ridicat în potasiu, răspund mai puțin la aplicarea acetor îngrășăminte, dozele necesare fiind mai mici. În sol îngrășămintele cu potasiu pot da naștere la fenomene secundare, cu influență negativă asupra plantelor. Ca urmare a schimbului de cationi, K^+ deplasează din complexul adsorbtiv în soluția solului, cationi de Ca^{2+}, Mn^{2+}, $Al^{3+,}$ care ating astfel concentrații ridicate, ale limitelor de toxicitate.

Din această cauză, pentru prevenirea acestor fenomene, se recomandă ca în paralel cu folosirea îngrășămintelor potasice, să se administreze și îngrășăminte pe bază de superfosfat sau amendamente calcaroase. Potasiu având o mobilitate redusă în sol, îngrășămintele potasice se recomandă a fi administrate în toamnă. Pe solurile cu textură nisipoasă, din zonele cu precipitații abundente, îngrășămintele potasice pot fi administrate și primăvara, încorporarea lor în sol, făcându-se cu discuitorul.

Prezența în sol a altor elemente nutritive condiționează de asemenea eficiența îngrășămintelor cu potasiu. Atunci când conținutul în azot al solurilor este optim, eficiența îngrășămintelor cu potasiu crește. Aplicarea împreună a îngrășămintelor potasice cu cele de azot, dă cele mai mari sporuri de producție la sfecla pentru zahăr, in, tutun, etc.

Eficiența în raport cu planta., diferă în funcție de specie, dezvoltarea sistemului radicular, metabolismul specific al plantei, vârstă și

condițiile mediului înconjurător. În raport cu cerințele lor biologice, diferite specii de plante cultivate sunt mai mari sau mai puțin consumatoare de potasiu. Cele mai mari consumatoare de potasiu sunt: sfecla pentru zahăr și furajeră, cartoful, floarea soarelui, castraveții, ceapa dovleacul, porumbul, tomatele, vinetele, pomii fructiferi, vița de vie. Mai puțin consumatoare sunt: grâul, hrișca, inul, lupinul, mazărea, meiul, sparceta.

Rădăcinoasele, legumele, plantele de seră și cele care acumulează cantități mari de hidrați de carbon (vița de vie, cartoful) reacționează puternic la îngrășămintele potasice. Unele plante deși sunt mari consumatoare de potasiu, reacționează totuși slab la aplicarea acestor îngrășăminte (lucerna). Acest lucru se datorează sistemului lor radicular profund care explorează un volum mare de sol, precum și capacității de asimilare a potasiului din formele greu solubile.

Eficiența în raport cu tipul de îngrășământ. Sulfatul de potasiu este mai eficient la cultura legumelor și a tutunului decât sarea potasică. Sărurile potasice brute, care conțin și magneziu, sunt mai eficiente pe nisipuri decât clorura de potasiu, îndeosebi pentru porumb, rapiță, orz.

Eficiența în raport cu modul de aplicare. Îngrășămintele cu potasiu, se recomandă a fi aplicate toamna, înainte de arătură, prin împrăștiere odată cu semănatul.

La pomii fructiferi, îngrășămintele cu potasiu pot fi aplicate și prin stropiri foliare, dar numai în cazul manifestării unor carențe, pronunțate, vizibile prin căderea prematură a frunzelor. În acest caz concentrațiile soluțiilor folosite vor fi de 1-1,5 %., folosind 600 l apă la hectar; se vor evita stropirile făcute numai cu clorură de potasiu.

Condițiile de mediu în care trăiesc plantele în câmp, influențează puternic absorbția potasiului. Temperatura, umiditatea, luminozitatea, influențează viteza de creștere a plantelor și implicit asimilarea potasiului.

5.5. Îngrășăminte cu macroelemente de ordin secundar

În această grupă sunt incluse, îngrășămintele chimice cu sulf, calciu și magneziu. Acestea sunt considerate îngrășăminte de ordin secundar, deoarece rolul lor în sporirea producției este mic, dar a căror carență se manifestă prin scăderea recoltei.

5.5.1. Îngrășăminte chimice cu sulf

5.5.1.1. Rolul sulfului în organismele vegetale

Sulful este un element cu rol plastic `n via]a plantelor, el participând la sinteza unui mare num\r de aminoacizi (cistin\, cistein\, metionin\); intr\ `n componen]a proteinelor (colagen, keratin\); a peptidelor (glutation), vitaminelor (biotin\, tiamin\), enzime (coenzima A-SH), hormoni (insulin\), esteri, sulfa]i ai polizaharidelor, etc.

Sulful este adsorbit de către plante din sol, sub forma ionului SO_4^{2-} ;în cantități mici, poate fi asimilat din SO_2, aflat în atmosferă, direct prin frunze. Ionul SO_4^{2-} se poate acumula liber în plantă într-o proporție mai mare decât ionul nitric, fără a provoca fenomene de toxicitate, participând la echilibrul anioni/cationi, în măsură mai mare decât, ionul nitric. Pătruns în plantă, SO_4^{2-}

suferă o reducere și se găsește în grupările sulfhidril - SH și disulfidice -S-S-, de mare importanță în formarea legăturilor aminoacizilor cu catenă lungă.

În plante sulful se găsește ca sulfați (de sodiu, potasiu, magneziu), în diferiți aminoacizi și în proteine. Plantele din familia Cruciferae, conțin compuși organici volatili cu sulf, care se acumulează în cea mai mare cantitate în organele de reproducere. Conținutul plantelor în sulf, este cuprins între 0,02-0,8% din substanța uscată; frunzele tinere conțin mai mult sulf decât cele îmbătrânite. La maturitate, 60-80% din sulf trece în sămânță. Din sulful total existent în porumb, 10% ase află în frunze, 23% în tulpini, 36% în semințe și 11% în rădăcini (Charliers și Carpentien, 1954).

Cantitatea de sulf, extrasă de către plante din sol, variază în funcție de specie (soi), nivelul recoltei și starea de aprovizionare a plantelor cu azot, deaorece acestea utilizează sulful în special pentru formarea substanțelor proteice. După exigența în sulf, plantele pot fi grupate astfel:

- plante care manifestă cerințe ridicate, de peste 80 kg S/t; în această grupă intră: țelina, varza, usturoi, rapiță, ceapă, muștar, plante ce sintetizează esteri cu sulf;
- plante care au nevoie de circa 40-60 kg S la hectar (leguminoase și plante furajere);
- plante care au cerințe moderate, de 20-30 kg S/ha; în această categorie intră cerealele și cele care necesită acest ion într-o anumită perioadă critică, înflorire, începutul coacerii.

Carența în sulf. Simptomele carenței în sulf, sunt asemănătoare cu carența în azot; plantele rămân mici, frunzele se decolorează cu marginea limbului uneori roșie. Fenomenul se manifestă la frunzele mai tinere, din partea superioară a plantelor, deosebindu-se astfel de carența în azot ce se manifestă prin aceleași simptome, dar care apar la frunzele mature de la baza plantei. Carența în sulf, duce la încetinirea creșterii în grosime a tulpinii, la creșterea anormală a tesuturilor fibroase. La speciile pomicole, carența se manifestă prin întârzierea maturării fructelor care rămân verzi. La măr și alte semințoase deficiența de sulf, se exteriorizează prin îngălbenirea uniformă a frunzelor de la vârful lăstarilor, îngălbenire care în cazuri grave, înaintează spre baza lăstarilor. Lipsa sulfului, determină o intensificare a absorbției fosforului; perturbă metabolismul azotului și a fosforului, fapt ce duce la îmbătrânirea prematură a plantelor. Carența în sulf, influențează negativ și calitatea recoltei prin scăderea conținutului în aminoacizi și respectiv în proteine.

5.5.1.2. Prezența sulfului în natură

Sulful este un element larg r\spândit `n natur\, fiind prezent `n atmosfer\, hidrosfer\, litosfer\ precum [i `n soluri.

În atmosferă, sulful este prezent sub formă de SO_2 și H_2S. În cantități mai mari se găsește în jurul mărilor și oceanelor, al lacurilor, vulcanilor, centrelor industriale, sub formă de SO_2. În afara celor două forme, sulful se mai găsește în atmosferă și sub formă de SO_4^{2-}, ca aerosoli, H_2SO_4 și metil mercaptan, $CH_3.SH$. Se estimează că anual vin din atmosferă din sursele naturale sau antropogene 220×10^6 tone sulf.

Hidrosfera, conține cantități însemnate de sulf, sub formă de sulfați, estimate la 3×10^{15} tone (Terman, 1978).

În litosferă, sulful se găsește în rocile magmatice și în cele sedimentare sub formă de sulfuri și sulfați și în cantități mai mici sub forma sulfului nativ. Cele mai importante minerale cu sulf sunt: pirita - FeS_2, calcopirita - $CuFeS_2$, galena - PbS, blenda - ZnS, iar dintre sulfați gipsul ($CaSO_4.2H_2O$).

În sol, sulful își are originea, în rocile vulcanice bogate în sulf. O altă sursă a sulfului în sol o reprezintă SO_2 din atmosferă adus prin intermediul precipitațiilor (1-120 Kg/ha). Conținutul mediu în sulf în stratul arabil este de 100-2000 ppm, ceea ce reprezintă 250-5000 kg/ha. Solurile din țara noastră au un conținut în sulf total de 160-440 ppm (480-1320 kg/ha), mai bogate fiind cernoziomurile cambice.

5.5.1.3. Formele sulfului în sol

~n natur\, sulful prezint\ o mare varietate de compu[i minerali [i organici, ca urmare a num\rului mare de nivele de oxidare.Din punct de vedere chimic, sulful se g\se[te `n sol sub form\ de compu[i anorganici [i de compu[i organici.

Compușii anorganici, reprezintă 10-20% din sulful total, fiind constituiți din sulfați și sulfuri. Sulfații (sulfat de Ca, MgK, Na, NH_4) reprezintă forma principală sub care se află sulful anorganic în solurile arabile bine drenate. Ca urmare a solubilității lor ridicate, ei sunt levigați ușor pe profilul solului sub influența curenților gravitaționali de apă, fapt pentru care se găsesc de obicei în orizonturile mai profunde ale solului. Formele anorganice accesibile plantelor sunt sulfații solubili în apă și sulful adsorbit.

Compușii organici, ai sulfului reprezintă 80-90% din sulful total. În procesul de formare a solului, sulfurile din mineralele primare, prin procese de oxidare trec în sulfați, iar aceștia sub influența microorganismelor, plantelor și animalelor sunt transformați într-o gamă largă de compuși organici. Acești compuși organici se află sub diferite forme: aminoacizi, proteine, vitamine, complecși organici proveniți de la plante, animale, microorganisme. Compușii organici, reprezintă rezerva de sulf a solului, care prin procese de mineralizare biochimică, trec în sulf accesibil plantelor.

5.5.1.4. Principalele produse cu sulf folosite ca îngrășăminte

Sursele de sulf necasar plantelor sunt reprezentate prin: îngrășăminte chimice care pe lângă N, P și K, conțin și sulf; amendamente, sunstanțe pentru protecția chimică a plantelor, îngrășăminte organice naturale, precum și substanțe chimice administrate speciei în acest scop.

Dintre îngrășămintele chimice care conțin sulf enumerăm: sulfatul de amoniu cu 24,2% S; superfosfatul simplu cu 11,5% S; sulfatul de potasiu cu 17,6% S; sulfatul de magneziu cu 13% S; sulfonitratul de amoniu cu 12-15% S; sărurile potasice brute (kainita) cu 12,9% S.

Amendamentele care conțin sulf sunt: gipsul cu 15-18,6% S; fosfogipsul cu 14-15% S; aciferul cu 20-23% S, acestea se administrează pe solurile cu reacție alcalină.

Din grupa substanțelor chimice administrate special în acest scop fac parte: sulful elementar cu 50-99% S; sulful inoculat rezultat prin amestecul sulfului elementar cu compost în raport de 1:1 sau 1:2 (compost); suspensii cu sulf, ce conțin 16-30% S; biosulfitul de amoniu cu 15-17% S.

Gunoiul de grajd. ~n urma aplic\rii `ngr\[\mintelor organice, se satisface `n mod normal, necesarul de sulf, o ton\ de gunoi con]inând `n medie 2 kg de sulf. Dejec]iile de p\s\ri [i de caprine sunt cele mai bogate `n sulf, având 1,60-1,8% S din sunstan]a uscat\.

5.5.1.5. Eficiența aplicării sulfului

Eficiența aplicării sulfului este condiționată de însușirile solului, plantă, condițiile climatice, etc.

Eficiența în raport cu solul. Pe solurile nisipoase, pe cele cu conținut scăzut în materie organică, ca și pe cele din incintele irigate, eficiența sulfului este ridicată, ca urmare a carenței în acest element. Pe aceste soluri unde carența este accentuată, dozele de 80-100 kg S/ha, sunt echilibrate. Aplicarea îngrășămintelor cu sulf, trebuie însoțită și de administrarea celor cu azot, între S și N, existând o strânsă corelație.

Eficiența în raport cu planta. Efectul îngrășămintelor cu sulf, în anumite condiții de sol, se manifestă fie la aplicarea lor singură, fie în strânsă legătură cu cele azotate. Aprecierea stării de aprovizionare a plantelor cu sulf se face cu ajutorul raportului azot : sulf

La grâul de toamnă carența in sulf, apare în perioada creșterii vegetative active, sfârșitul înfrățirii, ducând la oprirea creșterii, iar spicul rămâne mic.Experiențele folosite în vase de vegetație și în câmp, au reliefat efecrtul pozitiv al sulfului la culturile de orz, ovăz, porumb. La sfeclă, sporuri de producție s-au obținut prin aplicarea sulfului pe fond de azot; nivelul critic pentru sulf în frunze ajunse la maturitate recent, este de 250 ppm, iar pentru azot de 1900-2000 ppm; raportul azot : sulf, trebuie să fie sub 15.

Îngrășămintele cu sulf, aplicate speciilor legumicole: tomate, ceapă, țelină, morcov, salată sporește producția, dozele medii recomandate fiind de 10-20 kg S/ha. Culturile furajere și-n mod deosebit leguminoasele, specii mari consumatoare de azot, răspund bine la fertilizarea cu sulf, ca urmare a rolului acestuia în fixarea azotului.

5.5.2. Îngrășăminte chimice cu calciu

5.5.2.1. Rolul calciului în organismele vegetale

Calciul este un element de bază în metabolismul plantelor superioare. Acestea, nu pot să crească și să se dezvolte fără calciu, care nu poate fi înlocuit în funcțiile metabolice de bază de nici un alt cation.. El este elementul necesar pentru menținerea plasmei celulare în stare activă și stabilă, pentru menținerea echilibrului acido-bazic prin neutralizarea acizilor organici aflați în exces.

Calciul participă la formarea pereților celulari prin pectatul acid de calciu; intervine în procesul de diviziune celulară; contribuie la dezvoltarea sistemului radicular. Calciul are un rol important în acțiunea de detoxificare a organismului de alți ioni, Al, H, Fe, Mn, și de unii radicali rezultați în urma procesului de metabolism sau care pătrund în plante ca urmare a excesului lor în mediul de nutriție. Prezența Ca^{2+} mărește, în anumite condiții, asimilarea K^{+} sau reduce absorbția K^{+} și a altor ioni. Calciul este singurul ion care în general nu este toxic, chiar atunci când se acumulează în cantități mari. Insuficiența calciului în soluția solului reduce absorbția ionilor fosforici și nitric, amplificând preluarea ionului sulfat.

Necesarul plantelor în calciu. Ecologii împart plantele în două grupe: plante *calcicole*, care cresc pe soluri bogate în calciu (Lolium perenne, Cynosurus cristatus, Onobrychis viciaefolia, etc) și plante *calcifobe* care preferă solurile acide (Festuca suspina, F. ovina, Nardus stricta). Între aceste două grupe apar și specii intermediare ca Agrostis tenuis, A. canina, Trifolium pratense, T. repens, etc.

Plantele asimilează calciul din sol sub forma ionilor bivalenți, Ca^{2+}. Pătrunderea Ca2+ în plante se produce pasiv cu fluxul de apă al transpirației.

În plante Ca^{2+} se acumulează sub formă de săruri minerale (oxalați, tartrați, fosfați, carbonați) fitină și fosfatide. În organele plantelor calciu se acumulează în cantități relativ mari, mai mult în frunze decât în semințe; frunzele de floarea soarelui conțin 7,6% Ca din s.u.; cele de tutun 6% Ca^{2+} din s.u.; mazărea, 6,5%; leguminoasele la aceeași recoltă de semințe ridică de trei ori mai mult calciul decât gramineele. La speciile pomicole, calciul se acumulează în cantități mari în frunze, ramuri de rod, ramuri bătrâne și cel mai puțin în fructe. Toamna, calciul nu migrează din frunze în ramuri și prin urmare nu este reciclat de către plante.

Carența în calciu. Insuficiența calciului în nutriția plantelor nu este atât de frecventă ca cea determinată de principalele macroelemente, azot, fosfor, potasiu; totuși ea poate să apară pe fondul unei nutriții neechilibrate sau pe solurile nisipoase.Ca urmare a mobilității reduse în plantă, carența se exteriorizează predominant în vârfurile de creștere a tulpinii, pe inflorescențe și pe fructe. În condiții de câmp, carența în calciu apare foarte rar; mai frecvent apare la culturile din seră și atunci nu datorită lipsei calciului, ci antagonismului ionilor ca urmare a raportului K/Ca, Al/Ca, neechilibrat.

La culturile de tomate [i castrave]i afectate de caren]a `n calciu, fructele prezint\ o putrezire a segmentului dinspre floare ("blossom-end rot"). Prabu[irea amar\ a fructelor de m\r `n procesul coacerii sau p\str\rii lor `n depozit, manifestat prin cavit\]i punctiforme de culoare `nchis\ diseminate pe suprafa]a fructelor se consider\ a fi determinat de reducerea con]inutului de calciu `n fructe. Sticlozitatea fructelor ("watercore") la unele soiuri de mere, se datoreaz\ insuficien]ei calciului, `n lipsa c\ruia se deregleaz\ permeabilitatea membranei celulare, lichidul vacuolar exudând `n intersti]iile dintre celule (Marlow [i Loescher, l984).

Carența în calciu, stânjenește creșterea vârfului rădăcinilor și a perișorilor radiculari, duce la apariția de noduli și îngroșări, reduce creșterea plantelor în înălțime; plantele afectate de carență se smulg cu ușurință. Printre plantele cu cerințe mari de calciu se află: lucerna, trifoiul, floarea soarelui, cânepa, tutunul și în mod deosebit varza.

5.5.2.2. Prezența calciului în natură

În litosferă, calciul, ocupă ca frecvență locul 5, după O, Si, Al, Fe, reprezentând 3,6%. Calciu se găsește în rocile magmatice (docit, andezit, bazalt), sedimentare (calcare, dolomite) precum și în rocile metamorfice.

În hidrosferă, calciul se găsește mai mult în apele fluviilor, râurilor și lacurilor și mai puțin în apele oceanului planetar. În apele râurilor și lacurilor, calciul provine în cea mai mare parte din calcare, din rocile care conțin carbonat de calciu și din unele depozite de săruri cu conținut de calciu.

În sol, calciul provine din rocile de solificare. Rocile sedimentare sunt cele mai bogate în minerale primare cu calciu (calcită, dolomită), solurile formate pe acestea având un conținut ridicat în calciu de 10-20%. Prin procese de alterare a mineralelor primare, calciul este eliberat, o parte din el trecând în soluția solului de unde este utilizat de plante, o parte este reținut la complexul adsorbtiv al solului sub formă schimbabilă, iar o parte poate fi levigat de curentul gravitațional al apelor, pe profilul solului. Se estimează că pierderile de calciu prin levigare se ridică anual între 100 și 1000 kg la hectar (Coppenet, 1969). Aceste pierderi sunt cu mult mai mari în cazul când se administrează

îngrășăminte cu reacție fiziologic acidă (azotatul de amoniu, sulfatul de amoniu, clorura de amoniu

5.5.2.3. Formele calciului în sol

Principalele forme ale calciului din sol sunt: *calciul din mineralele primare* (calcit, aragonit, dolomit, gips, fluorapatită, etc) *calciul schimbabil*, reținut la complexul adsorbtiv al solului; *calciul solubil* din soluția solului.

Carbonatul de calciu, reprezintă principalul mineral care asigură abundența calciului în sol. Acumulările de carbonați, sunt specifice molisolurilor și apar în orizonturile superioare ale solurilor bălane și cernoziomurile, sau în orizonturile inferioare la cernoziomurile cambice, argilo-iluviale, solurile cenușii. Conținutul în $CaCo_3$ în stratul de 0-40 cm, al acestor soluri ajunge la 10%, iar în orizonturile de acumulare a carbonaților, până la 30%.

Calciul schimbabil, reținut la complexul adsorbtiv al solurilor variază foarte mult; la solurile molice conținutul în calciu schimbabil este de 9,11-66,0 me/100 g sol (180-1500 ppm) reprezentând 51-90% din capacitatea de schimb cationic Cationul Ca^{2+}, predomină asupra celorlalți cationi bazici, la toate tipurile de sol și la toate gradele de saturație cu baze, reprezentând în medie 80% din capacitatea de schimb cationic. Pentru dezvoltarea normală a plantelor, se consideră că este necesar un grad de saturație cu Ca^{2+}, de peste 20% din capacitatea de schimb cationic (T) si de peste 45% din totalul bazelor de schimb (SB).

Calciul solubil, în soluția solului, se află într-un echilibru dinamic cu cel schimbabil. În soluția solului raportul optim, pentru creșterea rădăcinilor plantelor, între $Ca^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+})$ este de la 0,10 la 0,20. Creșterea și dezvoltarea plantelor este favorizată de raportul Ca/Mg în soluția solului, care ajunge la 10/1 sau 15/1. Un conținut mai ridicat în magneziu, produce fenomene de fitotoxicitate.

5.5.2.4. Compuși cu calciu, utilizați ca îngrășăminte

În mod normal, plantele cultivate reușesc să-și satisfacă necesarul de calciu, chiar în condițiile solurilor acide. Din acest motiv, nu se fabrică în mod special îngrășăminte chimice cu calciu. Compușii cu calciu, sunt folosiți în agricultură nu ca surse de ioni nutritivi pentru plante, ci în scopul îmbunătățirii compoziției ionice a solurilor acide, ca amendamente (agrocalcar, var ars, var stins, etc). O gamă largă de îngrășăminte chimice cu N, P, K au și calciu în compoziția lor, contribuind astfel indirect la îmbogățirea solului în calciu. Astfel, nitrocalcarul conține 11% Ca; superfosfatul simplu, 19,6% Ca, superfosfatul concentrat 19,4% Ca, precipitatul 22%, făina de fosforite 31-35% Ca.

5.5.3. Îngrășăminte chimice cu magneziu

5.5.3.1. Rolul magneziului în organismele vegetale

~n nutri]ia plantelor magneziul, ocup\ un loc important, al\turi de N, P, K, S [i Ca. Magneziul, este o parte component\ a clorofilei, reprezentând aproape 10-15% din totalul Mg din plante. Spre deosebire de calciu, magneziul se afl\ `n cantitatea cea mai mare `n]esuturile tinere de cre[tere [i `n semin]e,

acolo unde se afl\ [i fosforul. El este prezent `n fitin\, `n stratul median al membranei celulare sub form\ de pectat, `n pigmen]ii carotinoizi. ~n metabolismul plantelor, rolul fiziologic al magneziului este multiplu: particip\ la procesul de fotosintez\, activând procesele de fosforilare cu formare de acid adenozintrifosforic (ATP), procese care stau la baza absorb]iei [i transform\rii energiei solare de c\tre plante; are rol important `n sinteza, transportul [i desfacerea glucidelor, `n metabolismul azotului. Nutri]ia corespunz\toare cu magneziu, determin\ o cre[tere a con]inutului de proteine, `n r\d\cini, muguri [i l\stari tineri, magneziul fiind un stabilizator al structurii ribozomilor, centri de sintez\ ai proteinelor. ~n acela[i timp, magneziu este [i un activator al lan]ului trecerii aminoacizilor `n peptide [i polipeptide.Magneziul activeaz\ o serie de enzime, ca fosfataza, enolaza, aminopeptidaza, carboxilaza, dehidrogenaza, fosforilaza, lecitinaza, fosfokinaza, fosfotransferaza, etc.

Magneziul este preluat de către plante din sol, sub forma ionilor bivalenți. Asimilarea lui este stânjenită de un conținut ridicat al solului în ioni de Ca^{2+}, K^{+}, NH_4^{+} (cu caracter antagonist, fată de Mg).O nutriție abundentă cu potasiu, duce la o scădere a magneziului total din plantă, în timp ce o aprovizionare scăzută în potasiu, duce la creșterea asimilării magneziului. Creșterea conținutului de magneziu determină o acțiune toxică a manganului, ca urmare a necesității păstrării echilibrului anioni/cationi. Concentrația ridicată a ionilor de amoniu (NH_4^{+}), exercită un efect negativ asupra asimilării magneziului. Conținutul plantelor în magneziu, este în medie, de 0,5% din substanța uscată, mai mic decât calciu și potasiu. Magneziul se găsește în cantitatea cea mai mare în țesuturile tinere și în cele ajunse la maturitate. Peste 70% din magneziu existent în plantă se află sub formă de săruri anorganice și organice (săruri ale acidului malic, citric, oxalic), sub formă de pectat de magneziu, etc. În semințele de cereale, magneziul se găsește ca sare a acidului inozitolhexafosforic.

Carența în magneziu. Simptomele carenței în magneziu se manifestă diferit, în funcție de specie, vârstă, factorii de mediu. Carența se manifestă în primul rând în frunzele bătrâne (bazale), extinzându-se și pe cele tinere dacă insuficiența persistă. Modificările coloristice pe frunzele plantelor afectate de carență în magneziu, sunt urmarea concentrării neuniforme a pigmenților clorofilieni, precum și a declorifilării și translocării magneziului spre organele vegetative tinere.

La porumb, începând din stadiul de 6-8 frunze și până la inspicat, pe frunzele din etajele inferioare, pe un fond general de culoare galben brun până la brun roșcat-violaceu, au loc declorofilări punctiforme, dispuse în benzi longitudinale izolate, prin nervuri verzi, fiecare din aceste benzi apărând ca un șirag de mărgele albe-gălbui. La cartof, frunzele se decolorează între nervuri începând de la baza lor, marginile rămânând verzi; dacă carența persistă, frunzele se ofilesc și cad prematur. La sfecla pentru zahăr, simptomele apar pe frunze mature începând de la vârful lor, sub forma unor pete alb-gălbui. La tutun, carența se manifestă tot de la vârful frunzelor mature, prin decolorarea în verde deschis-galben. La vița de vie, simptomele carenței, apar pe frunzele de la baza butucului, sub forma unor pete brune deschis paralele cu marginile frunzelor, apoi parenchimul dintre nervuri devine alg-gălbui și se necrozează.

La pomii fructiferi, deficiența de magneziu începe a se manifesta în mijlocul verii prin pătarea galbenă a frunzelor de la baza lăstarilor anuali. Cu timpul zonele clorozate, se necrozează dinspre centrul frunzei spre margini. Pomii afectați de carență pierd prematur frunzele de la baza lăstarilor.

Se consider\ c\ solul asigur\ o nutri]ie corespunz\toare `n magneziu dac\ con]ine 50-100 ppm Mg, `n cazul solurilor nisipoase, 70-140 ppm Mg pe solurile lutoase [i 130-200 ppm Mg, pe solurile argiloase.

5.5.3.2. Prezența magneziului în natură

În litosferă, magneziul este mai puțin frecvent, conținutul mediu, exprimat ca procente de greutate fiind de 1,94. El se găsește răspândit în rocile magmatice, sedimentare și metamorfice, sub forma diferitelor minerale, în constituția cărora intră (brucit - $Mg(OH)_2$, carnalit - MgCl 2.KCl.6H_2O, magnezit - $MgCO_3$, dolomit - $CaMg(CO_3)_2$, enstatit - $Mg_2(Si_2O_6)$,

~n hidrosfer\, magneziul se g\se[te `n cantitate mare `n apele m\rilor (3,69% MgO) `n apele de lac [i de râu (3,41% MgO). ~n apa m\rilor Mg, ocup\ locul imediat ca abunden]\ dup\ clor [i sodiu, con]inutul fiind relativ constant ca urmare a aportului apelor din râuri. Cu timpul el precipit\ [i formeaz\ diferite s\ruri de magneziu (carbonat).

În sol, magneziul provine din mineralele silicatice primare feromagneziene ușor alterabile, biotit, serpentin; olivină; hornblendă - și din mineralele silicatice secundare ca illit -; montmorillonit -; vermiculit -. În unele soluri, magneziu se găsește sub formă de carbonați; dolomit - $MgCa(CO_3)_2$ sau magnezit - ($MgCO_3$).

Solurile conțin magneziu în cantități variabile, în funcție de textura acestora; în solurile nisipoase, conținutul mediu total este de 0,05% Mg; iar în cele luto-argiloase de 0,2-0,5% Mg. Conținutul solului în magneziu crește de la podzoluri (0,3-0,5%) la cernoziomuri (0,4-0,8%).

5.5.3.3. Formele magneziului în sol

Magneziul total din sol, se afl\ sub trei forme care au semnifica]ii diferite pentru nutri]ia plantelor: magneziu neschimbabil, magneziu schimbabil [i magneziu solubil din solu]ia solului.

Magneziul neschimbabil (coordinat), este reprezentat prin cationii de Mg^{2+}, care intră în alcătuirea rețelelor cristaline ale mineralelor primare fero-magneziene și ale mineralelor secundare argiloase. El reprezintă rezerva de magneziu din sol, care participă la refacerea formei schimbabile, pe măsură ce aceasta este consumată de plante.

Magneziul schimbabil, este forma reținută la complexul adsorbtiv al solului, ocupând in majoritatea cazurilor, locul doi după calciu (5-20% din SB). O participare mai mare la alcătuirea complexului adsorbtiv este caracteristică solurilor formate pe roci bogate în magneziu, solurile hidromorfe și halomorfe, la care magneziu poate să ajungă până la 60-70% din capacitatea de schimb cationic. În situația în care Mg^{2+} schimbabil, reprezintă mai puțin de 6-8% din capacitatea de schimb cationic, pot să apară simptome de carență.

Un conținut mai mare de 130-150 ppm Mg^{2+} schimbabil, indică soluri bine aprovozionate cu Mg accesibil.

Magneziul solubil în soluția solului, este direct accesibil plantelor care-l preiau sub formă de Mg2+. Concentrația magneziului în soluția solului este în general redusă, mai scăzută fiind la solurile acide și mai mare la cele cu reacție alcalină. Cernoziomurile cambice conțin 14-17 ppm Mg solubil, în stratul de sol de 0-20 cm.

Dacă se face o distribuire procentuală a conținutului total de magneziu, pe cele trei forme ale sale, neschimbabil, schimbabil și solubil, se constată că peste 90% reprezintă magneziu neschimbabil, până la 9% magneziu schimbabil și 0,1-0,2% magneziu solubil

5.5.3.4. Asigurarea solurilor cu magneziu

In acest scop, se folosec unii indici sintetici ca: saturația în magneziu (% Mg din T), raportul K/Mg și indicele carenței în magneziu (ICMg) propus de Z. Borlan și C. Răuță (1981).

$$ICMg = \frac{Mg^{2+} \text{ x } FR}{K^{+}}$$

Mg^{2+}= reprezintă conținutul solului în magneziu schimbabil, ppm;

K^{+} = conținutul solului în potasiu schimbabil, ppm;

FR = factor de reacție în raport cu pH-ul;

Starea de asigurare a solurilor cu magneziu, se impune a fi îmbunătățită în cazul în care conținutul în magneziu schimbabil este mai mic de 1 me/100 g sol, sau indicele carenței în magneziu este mai mic de 0,6.

5.5.3.5. Produse cu magneziu folosite ca îngrășăminte

Carența în magneziu se previne prin utilizarea unor produse care conțin acest element și anume: săruri chimice cu magneziu, roci măcinate care conțin magneziu, îngrășăminte chimice care au în componența lor magneziu, îngrășăminte organice. Ca săruri chimice cu magneziu se folosesc: sulfatul de magneziu și kiseritul.

Sulfatul de magneziu ($MgSO_4.7H_2O$). Se prezintă ca o sare albă, cristalizată în sistemul rombic. Conține 9,9% Mg, respectiv 16,2% MgO și 13% S. Are solubilitate mare în apă, 71 g la 100 ml apă (20 oC). Din acest motiv, se poate administra pe cale foliară, sub formă de soluție, în concentrație de 1-2%, pentru prevenirea carențelor (35 kg solvit în 400 l apă la hectar).

Kiserit ($MgSO_4$). Sare albă cristalizată în sistemul monoclinic. Conține 17% Mg respectiv 27% MgO; când este calcinat conținutul crește la 20% Mg.

Sub forma rocilor măcinate cu magneziu se folosesc: dolomitul, calcarele dolomitice, dunitul, serpentinit.

Dolomitul $Ca,Mg(CO_3)_2$. Rocă sedimentară, amorfă, ce conține 8-13% Mg, respectiv 13-21% MgO și 26-30% CaO. Folosită pentru completarea necesarului de magneziu, precum și pentru ameliorarea compoziției ionice a solurilor acide.

Dunit $MgSiO_4 + Fe_2SiO_4$. Rocă eruptivă constituită în principal din olivină. Conține 24-28% Mg, 35-39% SiO_2 și 3-8% FeO. Se folosește foarte fin măcinată.

Serpentinit $H_4Mg_3Si_2O_9 + MgSiO_3$. Rocă eruptivă, care are drept component principal serpentinul - $3MgO.2SiO_3.2H_2O$. Conține 18-25% Mg și

40-48% SiO_2. Greu solubilă în apă. Se utilizează bine măcinată, cu eficientă mare numai pe solurile acide.

Îngrășămintele chimice care conțin magneziu sunt: **nitrocalcarul** care conține 3% Mg și **fosfații amoniaco-magnezieni**, care au 29,5% MgO.

Gunoiul de garjd fermentat, conține 0,8-1,0 kg, MgO la o tonă. Administrat în sol, în doze de 40-60 t/ha, îmbogățește solul în acest element.
În general, dozele de magneziu, necesare a fi aplicate în sol sunt de 80-100 kg/ha.

Eficiența îngrășămintelor cu magneziu depinde de prezența altor specii de ioni în soluția solului și de reacția mediului. Pe solurile acide, unde absorbția ionului de Mg^{2+}, este împiedicată datorită interferenței cu ionii de Al^{3+} și H^{+}, combaterea carenței în magneziu, se realizează prin aplicarea amendamentelor calcaroase care neutralizează aciditatea și aduc în sol magneziul, fie sub formă de impurități, sau constituient de bază. Pe astfel de soluri, se va evita folosirea îngrășămintelor cu azot care au potențial de acidifiere și aplicarea unor doze mari de potasiu. Folosirea periodică pe solurile acide permeabile a sărurilor potasico-magneziene brute (sărurile de la Tazlău), care conțin 8-10% MgO și tot atâta K_2O, asigură un raport echilibrat de potasiu și magneziu, prevenind fenomenul de carență.

5.6. Îngrășăminte cu microelemente

Microelementele, denumite și oligoelemente (oligos = puțin) sau elemente catalitice, sunt elemente nutritive, de care plantele au nevoie în cantități foarte mici, conținutul lor în plantă, reprezentând mai puțin de 0,01% din substanța uscată (10^{-3} - 10^{-5}%).

Importanța practică pentru agricultură prezintă un număr mai restrâns și anume: Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B. Deși microelementele sunt consumate de către plante în cantități foarte mici, importanța lor în nutriția plantelor este mare ca urmare a rolului lor complex în procesele metabolice. Microelelementele, pot fi puse alături de vitamine ca importanță fiziologică, carențele determinând tulburări de nutriție, tot atât de grave ca și avitaminozele. Unele microelelemente ca Al, As, Ni, Se, Ba, Sr, Rb, Li, se află în organismele vegetale fără a avea un rol esențial, sau care nu este pe deplin clarificat.

Microelementele necesare diferitelor culturi agricole se asigură în principal, pe seama rezervelor existente în sol. În condițiile unei agriculturi intensive, odată cu sporurile mari de producție ce se obțin, cantitățile de microelemente existente în sol devin insuficiente pentru nutriția normală a plantelor, lucru ce impune refacerea gradului de asigurare, prin aplicare de îngrășăminte.

Speciile de plante cultivate, manifestă exigență diferită față de nutriția cu microelemente. Culturile la care carențele de nutriție cu microelemente se observă mai frecvent sunt: porumbul, sfecla pentru zahăr, soia, fasolea, lucerna, culturile de legume, culturile de plante semincere, vița de vie, pomii, arbuștii fructiferi.

În vederea satisfacerii cerințelor agriculturii, în țara noastră se produc îngrășăminte chimice complexe și mixte cu microelemente și macroelemente.

Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente. Îngrășămintele cu microelemente pot fi clasificate după starea lor fizică și natura chimică a substanțelor pe care le conțin și anume:

a) îngrășăminte solide cu microelemente, care pot fi:
- simple (cu B, cu Zn, cu Mn, etc);
- complexe, cu macro- și microelemente;

- compuși chelatici.

b) îngrășăminte lichide cu microelemente:

- lichide limpezi (clare);
- fluide cu agenți de sechestrare;
- suspensii.

c) subproduse, rezultate din extracția sau prelucrarea minereurilor cu microelemente.

5.6.1. Îngrășăminte chimice cu fier

5.6.1.1. Rolul fierului în metabolismul plantelor

Importanța fierului în nutriția plantelor este multiplă, funcțiile lui biochimice fiind legate de însușirea de a forma produși complecși de tip chelat și de posibilitatea schimbării reversibile de valență:

Fierul participă la procesele de creștere, respirație, sinteza clorofilei, fotosinteză, fixarea simbiotică a azotului molecular. El este un component esențial în alcătuirea unor enzime care conțin fier, sub formă de hem ($C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$ - grupul prostetic al hemoglobinei), precum și a unor substanțe organice cu rol de transportori. Fierul este un activator al unor enzime ca: aldoza, arginoza, dipeptidaza.

Plantele iau fierul din sol sub forma ionilor de Fe^{2+} și în mai mică măsură de Fe^{3+}. Absorbția ionului de Fe^{2+}, este posibilă, datorită capacității rădăcinilor de a reduce Fe^{3+} în Fe^{2+}, fiind mai ușoară în condițiile unui pH acid.

Absorbția fierului din sol de către plante, este stânjenită de valorile ridicate ale pH-ului și de o serie de ioni prezenți în soluția nutritivă, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, care pot provoca carențe induse de fier. Din rădăcină fierul este transferat spre părțile aeriene, prin xilem, sub formă de citrat feros, către frunze. Mobilitatea fierului în plante este scăzută, el fiind greu transferat din frunzele mature în cele tinere, motiv pentru care carențele în fier apar de la vârful plantei.

Conținutul plantelor în fier variază în raport cu specia și organul analizat, de la ordinul zecilor până la ordinul sutelor de ppm.

Speciile mari consumatoare de fier, sunt: salata, spanacul, porumbul, cartoful, sfecla pentru zahăr.

Carența în fier. Insuficiența Fe, în nutriția plantelor determină încetinirea ritmului de creștere a rădăcinilor, ca urmare a distrugerii hormonului vegetal, auxina. Carența produce perturbări în sinteza clorofilei, în metabolismul ARN, în structura cloroplastelor. Fenomenul cel mai dăunător pentru producție, este apariția clorozei ferice care se manifestă pe frunzele din etajele superioare ale plantelor. Frunzele încep să capete o culoare galbenă ca lămâia, până la galben-albicioasă, nervurile principale rămânând verzi. Simptomele sunt asemănătoare cu cele ale carenței în magneziu sau azot, cu deosebirea că nu apar pete brune necrotice.

Cloroza ferică, nu apare întotdeauna datorită insuficienței Fe^{2+}, ci și unui blocaj, al Fe^{2+} de către carbonatul de calciu (cloroză indusă).

Cloroza ferică, este frecvent întâlnită la vița de vie, pomi și arbuști fructiferi, tomate, soia, fasole, manifestându-se îndeosebi în primăverile reci și umede.

5.6.1.2. Prezența fierului în natură

În litosferă, fierul ocupă ca pondere locul 4, după O, Si, Al, reprezentând 4,7-5,1 în % din greutate (Vinogradov, 1949). În interiorul

geosferei fierul se află în stare nativă, metalică; în calcosferă numai în combinații, oxizi, sulfuri, carbonați, silicați. În rocile magmatice, metamorfice și sedimentare fierul se găsește sub formă de minerale.

În hidrosferă, fierul provine în general din reacțiile de disociere: $Fe(OH)_3 ----\rightarrow Fe^{3+} + 3OH^-$ 1. Conținutul în fier din apele marine și oceanice este cuprins între 0,002 și 0,2 ppm, iar în apele râurilor de 0,1-10 ppm.

În sol, fierul se găsește, în diferite minerale, în principal sub formă de oxizi amfoteri și hidroxizi; în orizonturile de la suprafață cei mai abundenți sunt oxizii ferici hidratați. Conținutul în fier total în orizonturile de la suprafață este în medie de 1,5-l1,0% (10000-100000 ppmn).

În general, solurile conțin suficient fier solubil necesar nutriției plantelor, insuficiența lui în sol, fiind cauzată de o serie de factori dintre care cei mai importanți sunt: conținutul ridicat în calciu și reacția alcalină.

5.6.1.3. Formele fierului din sol

Fierul total al solului este constituit din trei forme:

- fierul neschimbabil: este un component al unor minerale ca: muscovit (< 3% Fe), hornblendă (< 15% Fe), augit (< 10% Fe), olivină (3-24% Fe), precum și a unor minerale argiloase; montmorillonit (< 21% Fe), illit (1-3% Fe).
- fierul schimbabil, reținut la complexul adsorbtiv al solului sub forma ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} care în urma reacțiilor de schimb pot trece în soluția solului.
- fierul din soluția solului, este forma direct accesibilă plantelor, reprezentată prin ionii de Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2^+$. Cantitățile de fier care se găsesc în soluția solului sunt foarte mici, în comparație cu fierul total și variază cu tipul de sol, pH-ul, textura, gradul de saturație în baze, fiind cuprinse între 1,5-l9 ppm Fe.

Acizii humici și acizii organici, rezultați în urma descompunerii materiei organice formează cu fierul, chelați, din care fierul este mai accesibil plantelor, în mediu neutru sau alcalin, decât în cel acid. Acest lucru explică rezistența plantelor la cloroză ferică, pe solurile bogate în materie organică.

5.6.1.4. Produse utilizate ca îngrășăminte cu fier

În scopul combaterii carenței de fier (cloroza) se folosesc o serie de săruri anorganice sau organo-minerale.

Sulfatul de fier - $FeSO_4.7H_2O$. Cunoscut și sub numele de calaican, se obține industrial prin introducerea fierului în acid sulfuric (20-30%). Se prezintă ca o sare cristalină de culoare albastru-verzui. Este solubilă în apă; 15,6 g la 100 ml apă la 20 °C. Conține 20,1% Fe sau 28% Fe_2O_3. În contact cu aerul pierde apa de cristalizare, iar fierul bivalent, trece în fier trivalent.

Chelații de fier, se folosesc în combaterea clorozei ferice din anul 1951. Ei reprezintă o grupă de compuși complecși organo-minerali, cu însușiri fizico-chimice care măresc eficiența fierului în combaterea clorozei. Sunt solubili în apă, stabili la acțiunea microorganismelor, fierul eliberându-se treptat, ceea ce face să nu fie reținut cu ușurință de coloizii solului. Din această grupă fac parte următorii produși:

Na_2Fe-EDTA, (Versena) - sare de sodiu și fier a acidului etilendiaminotetraacetic. Are un conținut de 5-14% Fe.

NaFe-EDTA - sare de sodiu și fier a acidului dietilentriaminopentaacetic, cu 10% Fe.

NaFe-HEEDTA - sare de sodiu și fier a acidului hidroxietiletilendiaminotetraacetic, cu 5-9% Fe.

Alte săruri cu fier, ce pot fi administrate pentru combaterea carenței în fier sunt: oxidul feros (FeO) cu 77% Fe, oxidul feric (Fe_2O_3) cu 69% Fe; sulfat feros de amoniu $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.6H_2O$ cu 14% Fe; sulfat feric $Fe_2(SO_4)_3.4H_2O$ cu 23% Fe; sequestrene 138%Fe.

5.6.1.5. Aplicarea îngrășămintelor cu fier

Cloroza ferică, apare frecvent pe solurile calcaroase, cu pH-ul alcalin precum și pe solurile amendate recent cu doze mari de carbonat de calciu. Prezența ionilor de calciu în cantitate mare în soluția solului, împiedică absorbția ionilor de Fe2+, ca urmare a caracterului antagonist (cloroză indusă).

În scopul caracterizării potențialului solurilor în ceea ce privește apariția fenomenului de cloroză ferică, în special la vița de vie, se folosesc ca parametri calciul activ și indicele puterii de clorozare.

Indicele puterii de clorozare (IPC), după Juste și Pouget (1972) este dat de raportul dintre calciu activ și fierul ușor extractibil.

$$IPC = \frac{\%CaCOactiv \bullet 10^4}{[Fesolubil]^2\ ppm}$$

Valoarea IPC, este cuprinsă între 0 și 200. În funcție de acest indice potențialul de clorozare a solului se apreciază astfel: valori mai mici de 5 indică faptul că solurile nu au putere de clorozare; 6-10, potențial clorozant scăzut; 11-25, potențial clorozant mijlociu; 26-50, potențial clorozant ridicat; valori mai mari de 51, indică soluri cu potențial clorozant foarte ridicat.

Combaterea clorozei ferice, la vița de vie se face în primul rând, prin prevenirea ei, utilizând la plantare, portaltoi corespunzători cu capacitatea de clorozare a solului. În cazul apariției clorozei în plantațiile viticole, se fac stropiri foliare în perioada de vegetație cu săruri de fier: $FeSO_4.7H_2O$ soluție 0,2-0,5%, Fe-EDTA soluție, 0,02% (0,5-1,1 kg Fe/ha).

În livezi, cloroza ferică se combate prin aplicarea în sol a sărurilor anorganice (calaocan, oxid feros, sulfat feric), în doze de 5-10 kg Fe/ha, în funcție de gradul de solubilitate a produsului.

Produsul Sequestrene 138 Fe , se folosește în doză de 40-60 kg/ha, în cazul tratamentului general

Compușii cu Fe de tip chelat, se administrează în doze de 2-9 kg/ha, folosindu-se 12-24 g/pom, iar pe solurile calcaroase 100-200 g/pom; efectul remanent se manifestă 1-2 ani.

Aplicarea extraradiculară, a îngrășămintelor este mai avantajoasă din punct de vedere economic. În perioada de repaus, în livezi se aplică stropiri cu soluții de 3-5% $FeSO_4.7H_2O$ (300 l/ha) sau în timpul vegetației cu soluții în concentrație de 0,04-0,08% neutralizate cu 0,15% var stins. Pot fi utilizați și compuși chelatici ai fierului cu molecule complexe cu fier în stare ionică, care sunt absorbiți și apoi se desfac în plantă, în doze de 0,5-1,1 kg/ha. De asemenea compușii chelatici pot fi aplicați în livezi, odată cu apa de irigare în doze de 0,3-1,3 kg/ha Fe (NaFe-EDTA).

Din punct de vedere al sensibilității față de carența de fier, plantele pot fi grupate astfel:

- plante foarte sensibile: conopida, fasolea, iarba de Sudan, orez, orz, sfaclă, spanac, soia, căpșun, zmeur, vița de vie, pomi gructiferi (nuc, gutui, piersic, cireș);
- plante sensibile: cartof, in, țelină, lucernă, ovăz, porumb, tomate, varză, gulie, măr, păr, prun;

- plante cu sensibilitate scăzută: castraveți, grâu, secară, floarea soarelui, rapiță.

În scopul prevenirii clorozei ferice, se recomandă aplicarea următoarelor măsuri tehnice:

- altoirea pe portaltoi care sunt rezistenți la cantități mari de $CaCO_3$ activ. În acest sens foarte susceptibilă la cloroza ferică este vița de vie altoită pe Riparia Gloire, moderat susceptibilă pe Kober 5BB, Teleki 8B și foarte puțin susceptibilă la cloroză este vița de vie altoită pe portaltoi, Chasselas x Berlandieri 41B, 140 Ruggeri și Fercal;
- administrarea de îngrășăminte chimice cu reacție fiziologic acidă, care măresc activitatea Fe2+, în sol;
- administrarea unor doze mari de gunoi de grajd, bine descompus, care conține substanțe cu însușiri chelatice;
- subsolajul periodic al solului.

5.6.2. Îngrășăminte chimice cu mangan

5.6.2.1. Importanța manganului în nutriția plantelor

Manganul are un rol multiplu, în organismele vegetale vii, acțiunea lui fiind strâns legată de prezența fierului, cu care trebuie să se afle într-un anumit echilibru (raport, Fe/Mn = 1:1,5 - 2,5).

Manganul, are rol important în unele sisteme enzimatice, activând enzimele oxidoreducătoare: arginaza, decarboxilaza, peptidazele, hidrolazele. Împreună cu alte elemente (Fe, Cu, Zn) activează în mod indirect procesul de formare a clorofilei, participă în procesul de asimilare a CO_2, și de fotosinteză. Manganul ia parte la sinteza aminoacizilor, la metabolismul acizilor organici; joacă rol în sinteza vitaminei C. Manganul mărește rezistența plantelor la secetă, micșorând transpirația; în același timp conferă rezistența plantelor la conținuturi ridicate de săruri solubile, datorită însușirii de antagonism (Ca, Mg, Fe, Cu, Mo) și a intercondiționării cu alți ioni (NH_4^+, NO_3^-, PO_4^{3-}, K^+,SO_4^{2-}). Manganul este absorbit de către plante din soluția aolului, ca ion bivalent Mg^{2+}, ionii Mn^{3+} și Mn^{4+}, neputând fi preluați de către plante. La început fenomenul de absorbție este pasiv, apoi activ legat de procesul de metabolism. Având o mobilitate ridicată, el este translocat în partea aeriană.

Conținutul plantelor în mangan, variază în limite foarte largi, în funcție de specie și de organul analizat, fiind cuprins între 30 și 500 ppm. Frunzele și organele de creștere ale plantelor, conțin cel mai mult mangan.

Carența în mangan: se manifestă de regulă pe solurile organice și în primul rând pe cele care conțin carbonați, cu un pH alcalin. Carența este foarte bine reflectată prin concentrația manganului în frunze, diagnosticarea foliară fiind criteriul principal de apreciere. Pentru majoritatea plantelor cultivate, nivelul critic este de 15-20 ppm Mn^{2+}, în substanța uscată a frunzelor.

La cerealele păioase carența se manifestă prin decolorări galben-cenușii, dispuse longitudinal în șiruri paralele nervurilor. Pătarea galben-cenușie, afectează parenchimul internervurial al frunzelor stindard și a încă 1-2 frunze începând cu treimea bazală a acestora. Reducerea rezistenței mecanice a porțiunii afectate de pătare, predispune frunzele la frângere. Dacă carența persistă, petele galben-cenușii sunt înconjurate de benzi de culoare închisă. La dicotiledonate deficiența în mangan se manifestă prin cloroza reticulară a frunzelor din etajele superioare. Aspectul de cloroză reticulară este dat de clorozarea parenchimului și de persistența nervurilor în stare verde. La speciile pomicole sămânțoase, cloroza reticulară conferă frunzelor din vârful și treimea mijlocie a lăstarilor, aspectul de "schelet de pește".

În general, fenomenul de carență în mangan se manifestă pe solurile care conțin mai puțin de 1,00 ppm Mn schimbabil, extractibil cu o soluție normală și neutră de acetat de amoniu.

5.6.2.2. Prezența manganului în natură

În scoarța terestră manganul se găsește în proporție de 0,09 în % de greutate (Vinogradov, 1949).

În sol, manganul se găsește în compuși care aparțin la trei stări de oxidare (+2; +3; +4). Conținutul în Mn total, al solurilor din țara noastră variază în limite foarte largi de 175-1820 ppm, cele mai scăzute valori ,sunt specifice psamosolurilor (175-496 ppm Mn), și luvisolurile albice, din depresiunile montane (774 ppm Mn total). Conținuturi ridicate în Mn total se întâlnesc în solurile brun-roșcate (1012 ppm) și vertisoluri (1189 ppm). În general, se constată o creștere a conținutului de Mn, de la solurile de stepă la solurile de pădure. Ca urmare a tendinței lui de a trece sub formă de oxizi superiori insolubili, manganul este mai puțin afectat de procesul de levigare.

5.6.2.3. Formele de mangan din sol

În sol manganul se găsește sub diferite forme, asociate la fracțiunea minerală și organică a solului. Din punct de vedere al gradului de solubilitate pentru plante manganul din sol, prezintă următoarele forme:

- *mangan neschimbabil*: cea mai mare parte a manganului din sol, se află sub formă de oxizi greu solubili, precum și sub formă de hidroxizi. Oxizii și hidroxizii de mangan sunt prezenți în stare cristalină sau amorfă, sub formă de pelicule, acoperind agregatele de structură, sau sub formă de cristale răspândite în masa solului și bobovine.

- *manganul schimbabil:* din rezerva totală a solului de mangan, o fracțiune foarte redusă se găsește adsorbită la complexul coloidal al solului în formă schimbabilă, cu Mn^{2+}. Energia de adsorbție a Mn schimbabil, este intermediară între cea a Ca^{2+} și Mg^{2+}, variind în funcție de reacție, fiind mai puternică la valori mai mari ale pH-ului, și mai slabă, la valori mai mici de pH. În funcție de roca de solificare și de condițiile de mediu (pH, Eh), conținutul solurilor în mangan schimbabil, variază în limite foarte largi, de la 1-4000 ppm.

- *manganul solubil*: se găsește în soluția solului, în concentrații de 1-9 ppm, sub formă de Mn^{2+}. În solurile cu reacție acidă, ca și în cele stagnohidromorfe, concentrația este mai ridicată, în timp ce în solurile cu reacție alcalină sau neutră, precum și în cele bine aerate, concentrația este foarte scăzută (< 1 ppm). O fracțiune de mangan din soluția solului se află sub formă de complecși organici, care în unele soluri reprezintă forma dominantă.

Manganul solubil, împreună cu cel schimbabil și cu formele ușor reductibile constituie "manganul activ" din sol. În comparație cu manganul total, conținutul solurilor în mangan activ, este mai redus (2-260 ppm Mn).

Între diferitele forme ale manganului se află un echilibru dinamic și permanent. Acest echilibru este controlat de pH-ul solului, activitatea microorganismelor, regimul de umiditate și conținutul în materie organică.

5.6.2.4. Folosirea îngrășămintelor cu mangan

Ca îngrășăminte cu mangan, se folosesc o serie de compuși anorganici și organici de Mn, frite sau reziduuri de la prelucrarea minereurilor de mangan.

Sulfatul de mangan $MnSO_4.4H_2O$. Este forma cea mai comună, existând și alte forme cristalizate cu 1, 3, 5, 6, 7 molecule de apă. Se prezintă ca o sare cristalizată în sistemul monoclinic sau rombic, de culoare albă sau roz. Conține 24,6% Mn și 14,3% S. Solubil în apă.

Oxid manganos MnO, sare de culoare verzuie, insolubilă în apă, conține 41-68% Mn.

Bioxid de mangan MnO_2, de culoare brun-negricioasă, insolubil în apă, conține 63% Mn.

Carbonat de mangan $MnCO_3$,cristalizat de culoare roz sau amorf de culoare brună, insolubil în apă, conține 31% Mn.

Chelați de mangan de tipul MnEDTA; săruri solubile în apă, utilizate în tratamente foliare cu 8-12% Mn.

Zgurile ferimanganice, rezultate din prelucrarea minereurilor cu Mn, conțin 9-15% Mn.

Superfosfat îmbogățit cu mangan, conține 1,9-2,5% Mn, și rezultă în urma neutralizării acidității libere cu $MnCO_3$.

Fritte cu mangan (sticlă solubilă), conține 10-25% mangan.

Aceste îngrășăminte se aplică în sol, sau prin stropiri foliare. Cea mai largă utilizare o are sulfatul de mangan. Administrarea îngrășămintelor cu mangan în sol, se recomandă pe cele cu reacție acidă, deficitare în mangan și anume pe solurile turboase sau pe cele formate pe nisipuri cuarțifere, unde trecerea Mn în forme insolubile are loc în mai mică măsură. Dozele folosite variază în funcție de plantă, pH, conținutul solului în humus, textură, produsul folosit și metoda de încorporare, fiind cuprinse între 5-15 kg/ha.

Pe solurile cu reacție neutră, alcalină sau pe cele bogate în humus, aplicarea Mn în sol este mai puțin eficientă, ca urmare a capacității lor de a fixa manganul. Pe astfel de soluri se recomandă aplicarea îngrășămintelor cu mangan în benzi în doze de 5-10 kg/ha, asociate cu îngrășăminte cu reacție fiziologic acidă (sulfat de amoniu).

Aplicarea îngrășămintelor cu mangan, pe solurile alcalice, care conțin carbonați, au un efect temporar; pe aceste soluri se recomandă aplicarea măsurilor ameliorative care să modifice reacția (amendamente) și potențialul redox (scarificări), favorizând formarea Mn^{2+} și mărind accesibilitatea lui pentru plante.

Metoda administrării îngrășămintelor cu mangan pe cale foliară, reprezintă metoda cea mai rapidă și eficientă de corectare a carenței de Mn, recomandată în cazul solurilor minerale și organice carbonatice, a rocilor acide supraamendate care au capacitate mare de fixare a Mn.

Tratamentul foliar, este mai economic, necesitând cantități mici de îngrășământ, este compatibil cu diferite pesticide și se poate aplica la apariția primelor simptome de carență. Produsul cel mai folosit este sulfatul de mangan. Rezultate bune se obțin și prin folosirea chelaților cu mangan (MnEDTA), dar prezintă inconvenientul că sunt mai scumpi.

La pomii fructiferi, tratamentele se fac, fie în perioada de repaus vegetativ fie timpul perioadei de vegetație. Concentrația soluției în cazul tratamentelor făcute în perioada de repaus vegetativ este de 4-5% (500-600 l/ha) și mai scăzută, de numai 0,1% în cazul tratamentelor în timpul perioadei de vegetație. În acest ultim caz se recomandă ca soluția de sulfat de Mn, să fie neutralizată cu o soluție de hidroxid de calciu 0,1%, pentru evitarea fenomenului de fitotoxicitate. Carența în mangan la pomii fructiferi poate fi înlăturată sau prevenită și în urma tratamentelor cu fungicide, Maneb (20% Mn) și Mancozeb (16% Mn).

După acțiunea favorabilă a Mn, asupra creșterii și dezvoltării, plantele pot fi clasificate astfel:

- plante foarte sensibile: fasolea, soia, castraveți, spanac, dovleac, praz, plantele din pășunile naturale, nuc, măr, piersic, cais;

- plante sensibile: cartof, grâu, in, mazăre, varză;

- plante puțin sensibile : secară, porumb.

5.6.3. Îngrășăminte cu zinc

5.6.3.1. Importanța zincului în nutriția plantelor

Zincul participă în metabolismul proteic, în sinteza acizilor ribonucleici, a glucidelor, a vitaminelor B, C și P, precum și la formarea clorofilei. În metabolismul proteic Zn, favorizează sinteza ARN, care la rândul său controlează sinteza proteinelor. În metabolismul glucidelor, Zn activează enzimele din grupa endazelor.

Zincul, are un rol foarte important în activitatea sintezei triptofanului, care este un produs intermediar al auxinei (acidul indolilacetic). El este implicat în reducerea nitraților, în favoarea aminoacizilor aromatici, sinteza și încorporarea tirozinei, $C_6H_4OHCH_2CHNH_2COOH$, în proteine și a uracilului, HNC(O)NHC(O)CHCH, în molecula de ARN.

Cerințele plantelor pentru Zn. Plantele preiau zincul din sol sub formă de ion, Zn^{2+}. Absorbția ionului de Zn^{2+}, se desfășoară la început ca un proces fizic, de schimb de ioni și difuziune, iar ulterior procesul este metabolic. Procesul de absorbție a zincului se reduce puternic în cazul temperaturilor scăzute și în condiții de anaerobioză, de stagnare a apei, precum și în condițiile unui pH alcalin și a unui conținut ridicat de fosfați mobili.

Zincul, se acumulează îndeosebi în rădăcini (peste 90% din Zn existent în plantă), apoi în frunze, boabe și nodurile tulpinilor la cereale. Conținutul plantelor în zinc este de ordinul zecimilor dintr-un procent.

Se consideră o nutriție normală cu Zn a plantelor, atunci când concentrația acestuia în frunze este de 20-100 ppm Zn.

Carența în zinc.. În țara noastră carența a fost sesizată pentru prima dată în 1966 la porumbul cultivat pe soluri carbonatice, ulterior fenomenul extinzându-se și pe alte soluri, favorizat de dozele mari de îngrășăminte minerale și îndeosebi de cele cu fosfor.

Speciile foarte sensibile la carența în zinc sunt: porumbul, fasolea, ricinul, inul, hameiul, iar dintre pomii fructiferi, mărul, piersicul și părul. Sensibilitate moderată manifestă, soia, cartoful, sfecla pentru zahăr, lucerna, trifoiul, ceapa. Cerealele păioase, mazărea, ierburile perene sunt mai puțin sensibile la carența în zinc. Cercetările efectuate în țara noastră au evidențiat că porumbul este cel mai sensibil la carența în zinc și în special hibrizii tardivi, cu ritm lent de creștere în prima parte a perioadei de vegetație.

Simptomele carenței în zinc, sunt asemănătoare cu cele de Fe, Mn sau Mg și se manifestă de regulă prin limitarea creșterii, reducerea mărimii frunzelor, clorozarea spațiului dintre nervuri, urmată de brunificare și necrozare. Carența se manifestă la diferite specii de plante, cu anumite particularități:

- la porumb, când plantele au 4-5 frunze, pe treimea inferioară a frunzelor apar între nervuri pete clorotice ce progresează rapid, formând două dungi largi, albicioase, aproape translucide, de o parte și de alta a nervurii principale. Plantele de porumb au internodiile scurte și dezvoltarea este întârziată.

- la fasole și soia, carența se manifestă la 3-4 săptămâni de la răsărire, prin clorozarea spațiului dintre nervuri, urmată de necrozarea frunzelor.

Frunzele sunt asimetrice cu marginile neregulate. Creşterea şi dezvoltarea plantelor sunt stânjenite, înflorirea şi maturarea fiind întârziate.

- la viţa de vie, insuficienţa se manifestă prin frunze mici, cu margini foarte neregulate, spaţiul dintre nervuri clorozat, ramuri scurte, boabe mici. Boabele au seminţe, spre deosebire de carenţa în bor, la care seminţele lipsesc.
- la pomii fructiferi, carenţa se manifestă pe lăstarii anuali prin încetinirea creşterii, scurtnodarea, dispunerea frunzelor în "rozetă", decolorarea galben verzuie a parenchimului frunzelor şi slaba dezvoltare a acestora.

În general, carenţa Zn, apare în cazul în care concentraţia lui în frunze se situiază sub 15-20 ppm.

5.6.3.2. Prezenţa zincului în natură

În litosferă, Zn se găseşte în % de greutate de 0,005, fiind pe locul 25 (Vinogradov, 1949). El se află numai sub formă de combinaţii, mineralele, cele mai abundente fiind reprezentate de sulfuri (blendă, ZnS) şi oxizi (zincit, ZnO; franklit, Zn,Mn Fe_2O_4,etc). Rocile sedimentare au un conţinut foarte variabil în Zn, 6-76 ppm, el concentrându-se în cantităţi mai mari în fracţiunile argiloase.

În hidrosferă, zincul se află în medie în concentraţie de 0,01 ppm.

În sol, conţinutul de Zn total, prezintă variaţii mari, de la urme la 300 ppm, valorile cele mai întâlnite fiind în jur de 50 ppm. Zincul accesibil plantelor este de 0,4-9,4 ppm.

5.6.3.3. Formele zincului din sol

În sol zincul, se află în diferite forme, deosebite sub raportul accesibilităţii pentru plante, variind de la forme solubile în apă, prezente în soluţia solului, la forme puternic reţinute, inaccesibile plantelor.

Zincul total din sol. În orizontul superior al solurilor din ţara noastră, cu utilizare agricolă, conţinutul de Zn total este cuprins între 11 şi 97 ppm (Irina Băjescu, 1970), cu valori predominante în intervalul 40-70 ppm Zn. Conţinuturile cele mai mici de zinc le au psamosolurile sărace în coloizii minerali şi organici, sub 20 ppm, în timp ce vertisolurile şi molisolurile cu textură argiloasă, au conţinuturile cele mai ridicate în zinc, 80-90 ppm. Rezerve mari de Zn total se întâlnesc şi la litosolurile bogate în argilă (> 80 ppm), precum şi la solurile turbogleice şi turboase din Delta Dunării.

Distribuţia Zn, pe profil este relativ uniformă la solurile bălane, cernoziomuri şi cernoziomuri cambice, în timp ce la cernoziomurile argiloiluviale şi argilovisoluri, distribuţia Zn, urmăreşte curba argilei, adică un minimum în orizontul superior, şi un maximum în orizontul B_t.

Zincul accesibil plantelor. Este reprezentat de fracţiunea extractibilă în soluţie de HCl 0,1 N sau în Na_2EDTA (etilendiaminotetraacetat de sodiu) 0,05 M, din orizontul superior al solurilor. Conţinutul de Zn, extractibil în HCl 0,1 N, este de 0,4-9,4 ppm, reprezentând 2,3-16,6% din rezerva totală de Zn. Concentraţia de Zn, accesibilă plantelor este foarte mult influenţată de reacţia solului, între pH şi conţinutul în Zn solubil, fiind o strânsă corelaţie.

Influenţa fosforului asupra mobilităţii Zn. La un nivel ridicat al stării de aprovizionare a solului în fosfor, are loc o reducere a conţinutului în Zn accesibil plantelor, ca urmare a insolubilizării prin formarea $Zn_3(PO_4)_2$ precum şi prin inactivarea reciprocă a acestor elemente la nivelul rădăcinilor plantelor.

Indicele de carență de Zn (ICZn), este definit ca fiind valoarea raportului dintre conținutul de Zn accesibil plantelor din sol, corectat cu un factor de reacție și conținutul de fosfor accesibil din sol.

$$ICZn = \frac{Znmobil \bullet FR \bullet 100}{P_{AL}}$$ unde:

Zn mobil din sol, determinat prin extracție cu EDTA + $(NH_4)_2CO_3$ la pH 8,6, exprimat în ppm;

P_{AL} = conținutul de fosfor accesibil din sol, determinat prin metoda Egner-Riehm-Domingo, exprimat în ppm;

FR = factor de reacție, care se calculează în funcție de pH, după una din relațiile:

- pentru solurile cu pH-ul suspensiei apoase mai mic de 8,0

$FR = 1,3\ pH - 0,11\ pH^2 - 2,82$

- pentru solurile cu pH-ul în apă mai mare de 8,0

$Fr = (1,3\ pH - 0,11\ pH^2 - 2,82) + (pH - 8)(0,05\ pH)$

Semnificația, valorilor indicelui de carență de Zn, este prezentată în următorul tabel

Limite de apreciere a probabilității de carență de zinc

Probabilitatea carenței de Zn	Mare	Apreciabilă	Mijlocie	Mică	Foarte mică
I.C.Zn	< 1,7	1,7 - 3,4	3,4 - 5,1	5,1 - 6,8	> 6,8

Un alt indice propus pentru prognoza carenței în zinc în legătură cu conținutul solurilor în fosfor mobil, este "indicele reacției - fosfați mobili" (I.R.P.M.).

$$I.R.P.M. = \frac{90 - 10pH}{P_{AL}}$$

Acest indice servește și la stabilirea dozelor de îngrășăminte cu zinc, în asolamentele cu porumb, fasole și alte plante sensibile la carență, cultivate pe solurile cernoziomice din Estul și Sud-Estul țării. Semnificația valorilor indicelui reacției-fosfați mobili, este prezentată în următorul tabel:

Limite de apreciere a probabilității de carență de zinc

Probabilitatea carenței de Zn	Mare	Apreciabilă	Mijlocie	Mică	Foarte mică
I.R.P.M.	<0,288	0,288-0,384	0,385-0,576	0,577-1,165	>1,165

5.6.3.4. Folosirea îngrășămintelor cu zinc

Corectarea deficienței cu zinc, se face prin aplicarea îngrășămintelor cu zinc în sol, stropiri foliare sau prin tratarea semințelor înainte de semănat. În acest scop se folosesc produse chimice cu zinc, reziduuri industriale care conțin zinc, îngrășăminte chimice îmbogățite cu Zn, îngrășăminte organice.

Dintre produsele chimice, se folosesc: sulfatul de Zn monohidratat, $ZnSO_4.H_2O$ cu 35% Zn, sulfatul de Zn heptahidratat, $ZnSO_4.7H_2O$ cu 23% Zn, sulfatul bazic de Zn, $ZnSO_4.4Zn(OH)_2$ cu 55% Zn; oxidul de Zn, ZnO cu 80% Zn; carbonatul de Zn, $ZnCO_3$ cu 52% Zn; chelații de Zn cu 9-14% Zn.

Dintre sulfații de zinc, cel mai folosit este **sulfatul heptahidratat**. Se prezintă ca o sare cristalizată în sistemul rombic, fără culoare, eflorescentă, solubilă în apă. Se administrează speciilor sensibile la carență, pe soluri cu ICZn mai mic de 3,4 și IRPM, mai mic de 0,6. Dozele sunt cuprinse între 5-11 kg/ha. Aplicarea în benzi s-a dovedit a fi cea mai eficientă pe solurile acide.

La pomii fructiferi și la vița de vie tratamentele foliare s-au dovedit deosebit de eficace. Concentrația soluției de Zn, pentru pomii fructiferi variază

între 0,3 și 6%, în timp ce la vița de vie se folosesc soluții mai diluate, 0,005-0,025%. Soluția de sulfat de Zn, folosită la stropiri, se neutralizează cu $Ca(OH)_2$, în vederea prevenirii arderii frunzelor și a vătămării fructelor, determinată de hidroliza acidă a sulfatului de Zn. Tratamentul cu sulfat de zinc, poate fi aplicat și la sămânță, prin pudrarea acesteia cu un amestec de sulfat de zinc și pudră de talc, în doză de 8-80 g $ZnSO_4$ pentru 100 kg sămânță.

Oxidul de zinc, anhidru. Se prezintă ca o pulbere amorfă, albă sau ușor gălbuie, greu solubilă în apă. Se administreară pe solurile cu ICZn < 3,4 și IRPM < 0,6, în doze de 7,5-15,0 kg/ha.

Chelații de zinc, de tipul ZnDTPA (dietilen-triamino-penta-acetat de Zn), ZnEDTA (etilen-diamino-tetra-acetat de Zn), și ZnEDDHA (etilen-diamino-di-O-hidroxifenil acetat de Zn), dau foarte bune rezultate în corectarea carenței de Zn, mai ales pe solurile carbonatice. Acest lucru se datorează solubilității lor ridicate în condițiile unui pH alcalin, precum și faptului că, rămân în formă nedisociată în soluția solului, fiind mai puțin reținuți prin adsorbție. Dozele folosite sunt mai reduse de 0,3-1,3 kg/ha; de regulă doza aplicată este de cinci ori mai mică, decât a sulfatului de zinc.

În horticultură, se folosesc ca fungicide o serie de chelați ce conțin Zn, ca Zinebul (22% Zn), Ziramul (16% Zn), sau Mancozeb (2% Zn). Acestea aplicate sistematic, pot satisface cerințele pomilor în acest element.

Reziduurile industriale, pot reprezenta o sursă importantă de Zn. În această grupă pot fi incluse cenușa de pirită de la Valea Călugărească și zgura metalurgică de la Combinatul chimic Târnăveni.

Îngrășămintele organice, provenite din complexele zootehnice, constituie o sursă importantă de Zn. Astfel dejecțiile de taurine conțin în medie 552 ppm Zn, cele de porcine 406 ppm Zn, iar cele de păsări 447 ppm Zn (Vintilă, I. și colab., 1978).

Introdus în sol Zn, este folosit anual de către plante într-o proporție relativ mică, cea mai mare parte contribuind la creșterea rezervei de Zn din sol. În condiții de câmp, efectul remanent al fertilizării cu zinc, se manifestă între 2 și 8 ani, acest lucru fiind influențat de tipul de sol, plantă, doza și sursa de Zn folosită.

5.6.4. Îngrășăminte chimice cu bor

5.6.4.1. Importanța borului în nutriția plantelor

Borul este unul din cele mai importante microelemente pentru nutriția plantelor. El participă la numeroase procese biochimice și fiziologice și anume: metabolismul acizilor nucleici; metabolismul auxinelor; metabolismul substanțelor proteice și pectice; translocarea glucidelor, activarea unor enzime ca: polifenoloxidaza, peroxidaza, catalaza.

Borul influențează favorabil germinarea semințelor și diviziunea celulară, reglează procesele osmotice și contribuie la menținerea stării de turgescența a celulelor. Prezintă un rol hotărâtor în procesul de fructificare (diviziunea organelor florale), sporirea rezistenței la boli și la ger a plantelor.

Cerințele plantelor pentru bor. Conținutul plantelor în bor, variază în limite foarte largi de la 5 ppm la 654 ppm în funcție de specie. Organele de plantă care conțin cel mai mult bor sunt cele de reproducere (antere, stil, stigmat, ovar) fapt ce explică rolul borului în procesul de fructificare.

Borul, este absorbit de plante prin rădăcini sub formă de ion hidratat $B(OH)_4^-$ sau ca ion al acidului boric - $H_2BO_3^-$. Translocarea borului în plantă, se face sub forma compușilor organo-borici, care trec ușor prin membrana celulară.

Plantele care manifestă cerințe ridicate față de bor sunt: rădăcinoasele (sfecla pentru zahăr, sfecla furajeră, morcovul, țelina); lucerna, floarea soarelui, bumbacul, alunele de pământ, unele specii pomicole (mărul, cireșul, piersicul, vișinul).

Cerințe moderate manifestă tomatele, varza, spanacul, morcovul, ridichele, trifoiul, tutunul, părul, arbuștii fructiferi și vița de vie. Puțin exigente sunt următoarele specii: grâul, ovăzul, porumbul, sorgul, soia, fasolea, cartoful.

În general, necesitățile de bor, ale plantelor dicotiledonate sunt mai mari comparativ cu cele ale monocotiledonatelor. În timp ce o recoltă de porumb siloz extrage din sol 40-90 g B/ha/anual, o recoltă de lucernă extrage aproximativ 1-2 kg B/ha/anual.

O nutriție normală cu bor a plantelor corespunde unui conținut în masa lor vegetală cuprins între 20 și 100 ppm.

Carența și toxicitatea borului. Simptomele caracteristice carenței în bor se manifestă prin: uscarea vârfurilor de creștere, dezvoltarea rapidă a lăstarilor secundari la care vârfurile de creștere se usucă în scurt timp; răsucirea și deformarea frunzelor din etajele superioare, clorozarea organelor tinere de creștere; reducerea înfloritului; fructe deformate, incomplet dezvoltate; formarea de crăpături pe pețiol, tulpini și uneori pe fruct, formarea de pete necrotice.

La sfecla pentru zahăr și cea furajeră, simptomul specific carenței este, putregaiul inimii. La floarea soarelui carența se manifestă prin îngălbenirea și deformarea frunzelor tinere, tulpină ramificată cu mai multe capitole. La castraveți insuficiența în bor se manifestă prin fructe deformate, crăpate, cu pete brune în tulpina superioară. La vița de vie, insuficiența borului poate fi una din cauzele fenomenului de "mărgeluire".

Stările de carență la plante sunt indicate de conținutul în bor al frunzelor, cuprins în general sub 15-20 ppm, la cereale nivelul critic fiind mai coborât, sub 5 ppm.

La sfecla de zahăr, nivelul critic este mai ridicat (< 35-40 ppm B) ca urmare a pretențiilor mai mari față de acest microelement.

Majoritatea plantelor de cultură sunt sensibile la excesul de bor. Apariția fenomenului de toxicitate este mai mult accidentală, determinat de folosirea locală a unor doze mari de B. Din punct de vedere al toleranței la bor plantele au fost grupate în trei categorii:

- plante sensibile, care suportă concentrații de bor de 0,5-1,0 ppm din care fac parte pomii fructiferi (măr, piersic, cireș, prun, nuc), vița de vie, lupinul și soia;
- plante moderat tolerante, care se dezvoltă normal la conținuturi de 1-5 ppm B, din care fac parte: orzul, ovăzul, grâul, porumbul, cartoful, bumbacul, țelina, varza, tutunul, tomatele;
- plante tolerante, în care intră lucerna (până la 99 ppm), trifoiul (59 ppm), sfecla pentru zahăr, salata, ceapa.

Simptomele de toxicitate se manifestă diferit: la cereale tulpinile se colorează în roșu-purpuriu, vârful frunzelor se îngălbenește și pe limb apar pete brune; la vița de vie primele simptome apar pe cârcei sub formă de îngroșări noduroase, de culoare brun-închisă; la mazăre limbul frunzelor se necrozează pe margini.

În țesuturile acestor plante afectate de exces de bor, s-a constatat acumulări foarte mari de 1000-1500 ppm și chiar mai mari de 1500 ppm.

Excesul de bor poate fi cauzat de utilizarea la irigație a unor ape cu concentrații ridicate în acest element (> 1 mg B/l); de folosirea cenușelor de la furnale ca îngrășământ, sau a composturilor rezultate din gunoaiele orășenești.

Borul în sol. Conținutul scoarței terestre în bor este aproximativ de 50 ppm. Borul din sol își are originea în rocile de solificare, sursa primară reprezentând-o rocile magmatice. De asemenea și micele sunt minerale constitutive ale rocilor magmatice care conțin bor în cantități însemnate.

Rocile sedimentare care conțin cantități mai mari de bor decât cele magmatice, el fiind asociat cu mineralele argiloase din grupa illitului.

Conținutul total de bor din orizontul superior al solurilor din țara noastră variază între 12-148 ppm, valorile cele mai scăzute fiind specifice psamosolurilor, iar cele mai ridicate solurilor halomorfe. Molisolurile conțin 26-68 ppm B total, psamosolurile, 12-18,3 ppm B total, în timp ce solurile halomorfe au un conținut ridicat, cuprins între 43,7-148,1 ppm B total.

Borul solubil (hidrosolubil) accesibil variază în limite foarte mari în startul arabil al solurilor din țara noastră (0,05-21,2 ppm), valorile minime fiind specifice luvisolurilor albice, iar cele maxime solonceacurilor și solonețurilor salinizate. Solurile brune luvice și luvisolurile albice au un conținut foarte scăzut în bor (< 0,3 ppm) solubil, ca urmare a mobilității mari a lui în condițiile reacției acide, și a intensității procesului de levigare. Conținuturi scăzute în bor hidrosolubil, au psamosolurile și solurile aluviale cu textură grosieră (< 0,15 ppm) pe care pot să apară fenomene de carență la plantele cu exigență ridicată la nutriția cu bor (măr, vișin, sfeclă pentru zahăr).

Dintre factorii care influențează accesibilitatea borului pentru plante mai importante sunt:

- textura, la același conținut de bor în sol, accesibilitatea pentru plante este mai ridicată la solurile cu textură grosieră și mijlocie și mai scăzută la cele cu textură fină;
- reacția solului, în condiții de reacție acidă absorbția borului, este mai intensă decât în condiții de reacție neutră și mai ales alcalină, în domeniul pH-ului 4,7-6,3, absorbția fiind relativ uniformă și redusă la valori pH peste 6,3;
- materia organică, influențează accesibilitatea B, prin reținerea parțială în compuși greu accesibili pentru plante;
- condițiile climatice, mai ales seceta intensifică fenomenul de insuficiență a aprovizionării plantelor cu bor;

5.6.4.2. Aplicarea îngrășămintelor cu bor

Corectarea deficienței de bor în nutriția plantelor se face prin administrarea în sol a sărurilor cu bor (borați), a îngrășămintelor chimice cu potasiu și fosfor care conțin bor și prin administrarea de îngrășăminte organice. Administrarea borului poate fi făcută și prin stropiri foliare.

În mod frecvent se folosesc următoarele produse:

Boraxul ($Na_2B_4O_7.10\ H_2O$). Este sarea de sodiu a acidului tetraboric ($H_2B_4O_7$). Se prezintă ca o sare albă, cristalizată cu solubilitate redusă (4,5 g/l apă la 15-20^oC). Conține 11,3% B. Se administrează în sol în doză de 20 kg/ha, sau pe cale foliară, concentrații 0,1-0,5%.

Tetraboratul de sodiu - $Na_2B_4O_7.5H_2O$; conține 14% B și se folosește la fel ca și boraxul.

Pentaborat de sodiu - $Na_2B_{10}O_{16}.10\ H_2O$; conține 18% B și este mai solubil în apă (150 g/l). Se fac tratamente foliare la pomi și vița de vie în doze de 100-250 g/ha.

Se fac 2-4 stropiri; înainte de înflorit, în timpul înfloritului, la legatul fructelor și în timpul dezvoltării acestora.

Se folosește frecvent în ultimul timp "Solubor", amestec dintre tatraborat de sodiu ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) și pentaborat de sodiu ($Na_2B_{10}O_{16}.10\ H_2O$) care conține 18% B.

Acidul boric (H_3BO_3) - 17,5% B. Este un produs de culoare albă, cristalizat cu solubilitate mică în apă (4-5 g/l la 15-20°C). Se administrează pe cale foliară sub formă de soluții diluate 0,05-0,3%; poate fi administrat și direct în sol la culturile cu cerințe ridicate în bor, (10-17 kg/ha la sfecla pentru zahăr, 18-25 kg/ha la floarea soarelui).

Șlamul de bor, subprodus rezultat de la fabricarea acidului boric și boraxului (nămolul de bor). Se neutralizează cu calciu sau amoniac, se usucă prin evaporare și prin măcinare rezultă un praf sfărâmicios care conține 1,5-3,0 kg B/tona de șlam uscat. Se dă toamna, sau primăvara înainte de semănat în cantitate de 200-300 kg/ha.

Superfosfatul îmbogățit cu bor. În procesul de fabricare a superfosfatului se adaugă 25 kg acid boric la o tonă. Se dă toamna la fertilizarea de bază.

Îngrășăminte complexe foliare cu bor. Sunt îngrășăminte complexe lichide diluate care pe lângă N, P, K, conțin și o serie de microelelmente. Borul este conținut în cantitate de 0,1-0,2 g/l. Se folosesc următoarele tipuri: F_{011}; F_{141}; F_{231}; F_{411}.

Gunoiul de grajd. Conține circa 5 g B/tonă; prin fertilizare organică cu gunoi de grajd solul se îmbogățește în bor.

5.6.5. Îngrășăminte cu molibden

5.6.5.1. Importanța molibdenului în nutriția plantelor

Necesitățile fiziologice ale plantelor față de molibden sunt foarte reduse, prezența sa în plantă fiind < 1 ppm din substanța uscată. Cu toate acestea, Mo este considerat un microelement cu rol esențial în nutriția plantelor, deoarece intră în componența a numeroase enzime care catalizează reacții biochimice (nitrogenaza, nitratreductaza, sulfitoxidaza).

Tot datorită aportului Mo, la nitratreductaza, el îndeplinește un rol important în activitatea microorganismelor fixatoare de N molecular din atmosferă, care trăiesc liber sau în simbioză. Mo este implicat în metabolismul fosforului, în biosinteza acidului ascorbic, în creșterea conținutului de clorofilă.

Cerințele plantelor față de molibden. Plantele absorb Mo din sol sub formă de ioni (oxicomplex) MoO_4^{2-}. Cantitățile preluate prin recoltă sunt foarte reduse de 3-10 g Mo/ha, anual (W. Bergman, 1976). Leguminoasele consumă cantități mai mari de 10-15 g Mo/ha, anual.

Organele plantelor în care se acumulează mai mult molibden, sunt rădăcinile, boabele și frunzele tinere. În condiții de nutriție normală, conținutul de Mo din plante este cuprins între 0,5 și 5,0 ppm.

Carența în molibden. Poate fi observată pe solurile cu textură ușoară, la culturile exigente față de acest element (leguminoase anuale și perene), prin culoarea galbenă a frunzelor din etajele inferioare și mijlocii. La toate culturile, carența primară de molibden se exteriorizează la fel ca cea de azot, ca urmare a rolului sistemelor enzimatice cu molibden asupra nutriției cu azot a plantelor.

Mai frecvent este fenomenul de carență indus, ca urmare a administrării neuniforme a îngrășămintelor cu azot nitric, lucru potențat de condițiile climatice care redau intensitatea și randamentul fotosintetic

(temperatură scăzută, nebulozitate, secetă). Simptomele carenței secundare se manifestă prin culoarea galben-verzuie a frunzelor din etajul inferior și mijlociu, arsuri pe vârful și marginea frunzelor, pierderea turgescenței, întârziere în creștere și dezvoltare (floarea soarelui, porumb).

Sensibilitate mare la carența în molibden, manifestă, floarea soarelui, gulia și conopida; sensibilitate moderată au sfecla, ovăzul și porumbul; susceptibilitate redusă la carență o prezintă grâul, orzul, cartoful, țelina și morcovul.

5.6.5.2. Situația molibdenului în sol

În litosferă conținutul mediu de molibden este de circa 3 ppm. Rocile metamorfice (șisturi argiloase) sunt cele mai bogate în molibden, iar dintre rocile sedimentare, argilele au cel mai ridicat conținut în molibden (2,8-3,5 ppm).

Conținutul total de molibden din majoritatea solurilor agricole din țara noastră, este cuprins între 0,2-4,6 ppm. Solurile cele mai bogate în molibden total sunt cernoziomurile (1,0-4,6 ppm) iar cele mai sărace psamosolurile (0,43 ppm).

Molibdenul în sol se găsește sub următoarele forme:

- în rețeaua cristalină a unor minerale primare sau secundare (wulfenitul - $PbMoO_4$; powelbitul - $CaMoO_4$), greu accesibil plantelor;
- precipitat sub formă de săruri greu solubile;
- adsorbit la complexul coloidal al solului, accesibil plantelor prin procese de schimb cationic;
- inclus în materia organică cu grade diferite de solubilitate și accesibile pentru plante;
- ca anioni, MoO_4^{2-}, $HMoO_4^-$ soluția solului.

Concentrația de molibden din soluția solului este extrem de scăzută și variabilă, în funcție de mărimea rezervei totale de Mo și mobilitatea acestuia ($2\text{-}8.10^{-8}$moli).

5.6.5.3. Îngrășăminte cu molibden

Molibdatul de amoniu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$. Se prezintă sub forma unei sări cristaline de culoare albă, fără miros. Conține 54% Mo. Se aplică direct în sol în doză de 0,55-1,1 kg/ha, sau în timpul perioadei de vegetație prin stropiri foliare, în concentrație de 0,01-0,025%, în cantitate de 300-400 l/ha.

Molibdatul de sodiu $Na_2MoO_4.2H_2O$. Este o sare cristalină cu 46% Mo, solubil în apă. Poate fi administrat direct în sol, în doze de 0,75-1,5 kg/ha, odată cu îngrășămintele cu N, P, K. Se mai poate aplica în timpul perioadei de vegetație prin stropiri foliare cu soluții 0,1%, sau prin umectarea semințelor înainte de semănat, soluție 0,05-0,1%.

Superfosfatul molibdenizat. Conține 0,2% molibden, adăugat la granularea superfosfatului. Este un îngrășământ foarte bun pentru leguminoase. Ambele elemente P și Mo, au acțiune sinergetică unul asupra celuilalt.

Printre măsurile menite să îmbunătățească condițiile de nutriție cu molibden a plantelor fac parte:

- amendarea solurilor acide, în scopul aducerii pH-ului la valori de 6,5-7,0;
- fertilizarea echilibrată cu îngrășăminte cu azot, fosfor și potasiu;
- fertilizarea periodică cu gunoi de grajd;

- utilizarea ca sursă de azot, a ureei.

5.7.Îngrășăminte complexe

Industria chimică produce în afară de îngrășămintele chimice care conțin un singur element fertilizant de bază (N, P sau K) cunoscute și sub denumirea de îngrășăminte simple, și o serie de îngrășăminte care conțin 2 sau 3 macroelemente în diverse proporții. Aceste îngrășăminte prezintă față de cele simple o serie de avantaje: conținut mai mare de substanță activă pe unitatea de masă; însușiri fizice superioare, fiind mai puțin higroscopice, reacția fiziologică este neutralizată și nu lasă reziduuri în sol; se pot aplica mai uniform și omogen în sol; necesită un volum redus de forță de muncă și un consum mai mic de energie; prezintă un coeficient de utilizare a elementelor nutritive mai mare, ca urmare a acțiunii de sinergism.

În același timp acest sortiment de îngrășăminte prezintă și unele dezavantaje: conțin elemente nutritive în proporții fixe; majoritatea îngrășămintelor complexe sunt deficitare într-o serie de elemente și microelemente, putând induce carențe.

Terminologia acestor îngrășăminte este codificată sub forma unei formule cu două, trei și uneori patru numere care reprezintă cantitatea de element activ (NPK), conținut în 100 kg îngrășământ brut. Primul număr indică procentul de azot, al doilea număr pe cel de fosfor (P_2O_5), al treilea pe cel de K_2O, și în cazul când există al patrulea număr, pe cel de magneziu (MgO). Uneori alături de formula de bază sunt specificate sub formă de simboluri chimice, microelementele pe care le conține îngrășământul.

Ex: C:23:23:0; C:22:11:11, C:13:26:13

Luând ca referință azotul egal cu 1 se poate deduce cum sunt echilibrate elementele fertilizante între ele, adică raportul în care se găsesc față de azot.

Ex: C- 23:23:0		1:1:0
C- 22:11:11	raportul	2:1:1
...... C-13:26:13		1:2:1

Suma componentelor NPK reprezintă conținutul total în substanță activă (46%; 44%; 52%).

Clasificarea îngrășămintelor complexe

Aceste îngrășăminte se clasifică după o serie de criterii:

a) după numărul elementelor nutritive și a altor substanțe care intră în componența lor: *binare* de tipul: N-P; N-K; P-K; P-Mg; K-Mg; *ternare* de tipul N-P-K sau N-P-Mg; *cu macroelemente și microelemente*; *organominerale.*

b) după raportul dintre elementele nutritive: *cu utilizare generală* în care elementele nutritive se găsesc în proporții egale (1:1:1); *bogate în azot* cu raportul în favoarea azotului (2,5:1:1); *bogate în fosfor* (1:1,5:1); *bogate în potasiu* (1:1:2).

c) după starea fizică: *îngrășăminte complexe solide*; *îngrășăminte complexe lichide*.

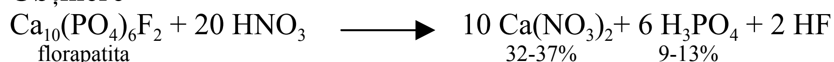
5.7.1. Îngrășăminte complexe solide

5.7.1.1. Nitrofosfații

Nitrofosfații sunt îngrășăminte complexe care rezultă prin prelucrarea fosfaților naturali cu acid azotic. Aceste îngrășăminte conțin azotul sub formă nitrică (NO_3^-) și amoniacală (NH_4^+) iar fosforul sub formă

de compuși ușori levigabili ($NH_4H_2PO_4$) și greu levigabili ($CaHPO_4$) potasiul fiind prezent sub formă de KNO_3 și KCl..

Obținere

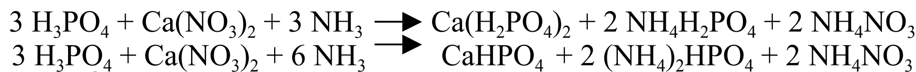


$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 20\ HNO_3 \longrightarrow 10\ Ca(NO_3)_2 + 6\ H_3PO_4 + 2\ HF$$

florapatita 32-37% 9-13%

Azotatul de calciu fiind foarte higroscopic prin diverse procedee se elimină parțial din sistem, în soluția rămasă raportul H_3PO_4: $Ca(NO_3)_2$ fiind acum de 3:1.

Prin amonizarea soluției rezultă produse a căror compoziție depinde de cantitatea de amoniac consumată:



$$3\ H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + 3\ NH_3 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ NH_4H_2PO_4 + 2\ NH_4NO_3$$

$$3\ H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + 6\ NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + 2\ (NH_4)_2HPO_4 + 2\ NH_4NO_3$$

În primul caz rezultă un îngrășământ în care întreaga cantitate de fosfor este solubilă în apă, în al doilea caz rezultă un îngrășământ în care numai o parte din fosfor este solubil în apă, însă integral solubilă în citrați și deci asimilabilă.

În acest mod se obțin îngrașamintele complexe binare de tipul „nitrofos” (N-P).

Pentru obținerea îngrășămintelor complexe de tipul „nitrofoska”,în soluția respectiva se introduc săruri de potasiu,care reacționează cu azotatul de amoniu.



$$NH_4NO_3 + KCl \quad NH_4Cl + KNO_3$$

Pulpa formată este supusă evaporării,se granulează,se usucă la 118-120^{0}C, se sorteaza și se ambalează.

Tipuri de nitrofosfați

În țara noastră se produc două categorii de nitrofosfați: a) nitrofosfați ușor levigabili (cu solubilitatea fosforului în apă de peste 70%); b) nitrofosfați greu levigabili (cu solubilitatea fosforului în apă în proporție de30-70%).

Nitrofosfați ușor levigabili

Complex 27-13,5-0; raportul de complexare 2:1:0. Se prezintă sub formă granulată, de mărime 1-4 mm, de culoare albă. Conține 13% azot nitric (NO_3^-) și 14% azot amoniacal (NH_4^+) . Din totalul fosforului de 13,5%, 9,7% este solubil în apă, restul fiind solubil în citrat de amoniu.

Poate fi utilizat pe toate tipurile de sol dar în special pe cele cu V<90% și cu I.O.F.S.> de 0,5, atât la fertilizarea de bază cât și la cea fazială.

Complex 25-16-0, raportul de complexare (2-1-0).

Se prezintă sub formă granulată de culoare cenușie, deschisă. Conține 115 azot nitric și 14% azot amoniacal. Din totalul fosforului de 16%, 12,8% este solubil în apă, restul fiind solubil în solvenți convenționali. Se folosește în mod asemănător ca și precedentul.

Complex 22-22-0

Raportul de complexare 1:1:0, se prezintă tot sub formă granulată, de mărimea 1-4 mm. Conține 8% N-NO_3^- și 14% N-NH_4^+. Din totalul fosforului de 22%, circa 15,8% este solubil în apă, restul fiind solubil în solvenți convenționali.

Complex 13-26-13, raportul de complexare 1-2-1, este îngrășământul complex de tip „nitrofoska”, comercializat și sub denumirea de complex III. Conține 4% N-NO_3^- și 9% N-NH_4^+. Din conținutul de 26%, circa 25% este solubil în apă, restul în solvenți convenționali; K_2O este solubil în totalitate.

Se prezintă sub formă granulată, de culoare cenușie deschisă. Poate fi utilizat la fertilizarea de bază și la cea fazială, pe toate tipurile de sol și la toate culturile.

Complex 22-11-11, raport de complexare 2:1:1.

Conține 9,5% $N\text{-}NO_3^-$ și 12,5% $N\text{-}NH_4^+$. Din 11% fosfor, 7,3% este solubil în apă, restul în solvenți organici. K_2O, este în totalitate solubil. Se prezintă sub formă granulată de 1-4 mm, recomandat a fi folosit la fertilizarea de bază, pe solurile cu V<85% și cu IOFS mai mare de 2.

Nitrofosfați greu levigabili

Complex 12-18-0, raport 1:1,5:0.

Se prezintă sub formă granulată de culoare cenușie deschisă. Conține 3,5% $N\text{-}NO_3^-$ și 8,5% $N\text{-}NH_4^+$. Din totalul fosforului de 18%, numai 6%, este solubil în apă, restul în solvenți organici.

Complex 10-25-10, raport 1-2, 5-1.

Conține 3% $N\text{-}NO_3^-$ și 7% $N\text{-}NH_4^+$. Se prezintă sub formă granulată, fiind solubil și neaglomerabil în condiții normale de păstrare. Se aplică cu precădere pe solurile cu V<85%, cu IOFS>3, la fertilizarea de bază.

Folosirea nitrofosfaților

Nitrofosfații se folosesc atât la fertilizarea de bază, toamna sau primăvara devreme, cât și pentru fertilizarea fazială din timpul perioadei de vegetație.

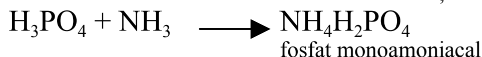
Rezultate bune se obțin în cazul fertilizării plantelor cu perioadă lungă de vegetație, sporurile de producție variind între 4 și 10%.

Nitrofosfații ușor levigabili, cu peste 70% din fosfor solubil în apă, se recomandă a fi aplicați pe toate tipurile de sol și la toate culturile. În mod cu totul deosebit se vor aplica culturile de primăvară, în special prășitoarele, fie înaintea pregătirii patului germinativsau în timpul perioadei de vegetație, odată cu efectuarea prașilelor, folosind fertilizatoare speciale.

Nitrofosfații greu levigabili, sunt indicați a fi administrați pe solurile acide cu un pH mai mic de 6,5. Pe aceste soluri fosforul din fosfatul dicalcic ($CaHPO_4$), rămâne mai mult timp la dispoziția plantelor, ca urmare a unei solubilități mai reduse.

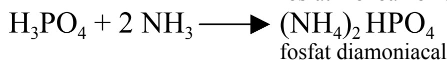
5.7.1.2. Fosfații de amoniu

Sânt îngrășăminte complexe binare și se obțin prin amonizarea soluțiilor de acid ortofosforic conform reacțiilor:



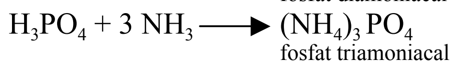
$$H_3PO_4 + NH_3 \longrightarrow NH_4H_2PO_4$$

fosfat monoamoniacal



$$H_3PO_4 + 2\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2\,HPO_4$$

fosfat diamoniacal



$$H_3PO_4 + 3\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_3\,PO_4$$

fosfat triamoniacal

Fosfatul monoamoniacal $NH_4H_2PO_4$, este un compus chimic stabil ce se descompune la temperaturi mai mari de 100^0C.

Fosfatul diamoniacal $(NH_4)_2\,HPO_4$, este și el un produs chimic stabil, descompunerea lui având loc la temperaturi mai mari de 70^0C, fosfatul triamoniacal $(NH_4)_3\,PO_4$, este un produs instabil, ce se descompune la 40^0C.

Datorită acestui fapt, se utilizează ca îngrășăminte numai primele două forme fosfatul mono și diamoniacal.

Fosfații mono – și diamoniacali, având un conținut ridicat de substanță activă și fiind higroscopici și neglomerabili, se utilizează direct ca îngrășăminte sau la obținerea îngrășămintelor compuse, N-P-K.

Fosfatul monoamoniacal-$NH_4H_2PO_4$ (ortofosfatul primar de amoniu)

Este un îngrășământ binar, de tipul N_P, comercializat sub denumirea de „amofos". Se livrează sub formă granulată, cu granule de 2-3 mm. Conține 13,5% N-NH_4^+ și 47% P_2O_5, raportul de complexare fiind de 1:4. Din totalul fosforului, circa 46% este solubil în apă. Este un îngrășământ cu un conținut ridicat în substanță activă, 60,5% N și P, cu solubilitate mare în sol și cu higroscopicitate redusă. Are aciditatea echivalentă 55, și o reacție fiziologică slab acidă. Prezintă inconvenientul că datorită discrepanței mari dintre conținutul de N și cel de fosfor, este un îngrășământ mai puțin echilibrat pentru nutriția plantelor.

Fosfatul diamoniacal - $(NH_4)_2HPO_4$ (ortofosfat secundar de amoniu)

Este comercializat sub denumirea de „diamofos" sau complex I. Are culoarea albă, solubil în apă în proporție de 66,1 g/100 ml apă (20^0C); este mai higroscopic decât fosfatul monoamoniacal.

Se folosește ca îngrășământ complex, ce conține 16% N-NH_4^+ și 48% P_2O_5, din care circa 47% este solubil în apă (16-48-0). Raportul de complexare fiind 1:3, se consideră un îngrășământ mai echilibrat pentru nutriția plantelor. În atmosfera umedă, suferă un proces de descompunere, cu pierdere de azot sub formă de amoniac. Se livrează granulat.

Fosfații de amoniu mono și diamoniacal, se folosesc pentru fertilizarea de bază, toamna în livezi, plantații viticole, terenuri care se pregătesc pentru legume și în nutriția plantelor tehnice.

Alte `ngr\[\minte complexe pe baz\ de fosfa]i de amoniu.

Fosfa]ii de amoniu, servesc [i la ob]inerea unor tipuri de `ngr\[\minte complexe, cu un con]inut ridicat de substan]\ activ\. ~n acest sens enumer\m:

Fosfat-azotatul de amoniu ($NH_4H_2PO_4 \cdot NH_4NO_3$)

Este un amestec de azotat de amoniu și fosfați de amoniu. Se obține prin neutralizarea cu NH_3, a unui amestec de H_3PO_4 și HNO_3, sau a unui amestec de H_3PO_4 și o soluție concentrată de NH_4NO_3. La neutralizarea cu NH_3 a amestecului de H_3PO_4 și HNO_3, se obțin îngrășămintele de tipul: 23-23-0; 25-25-0; 26-26-0; 30-10-0; 26-18-0.

La noi în țară se fabrică tipul 23-23-0, comercializat sub numele de Complex II, care conține 14% N-NH_4^+ și 9 % N-NO_3^-; conținutul de fosfor este de 23%, aproape în totalitate solubil în apă

Fosfat-sulfatul de amoniu $(NH_4)_2HPO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ (fosfatul de Leuna).

Se obține prin neutralizarea cu amoniac a unui amestec de H_3PO_4 și H_2SO_4. Rezultă un îngrășământ complex format din fosfat diamoniacal $(NH_4)_2HPO_4$ și sulfat de amoniu $(NH_4)_2SO_4$. Se obțin îngrășăminte de tipul: 19-35-0; 19-42-0; 18-46-0. Acest îngrășământ care se fabrică în Germania este folosit în mod deosebit la culturile mari consumatoare de N, P și de sulf, cum ar fi culturile legumicole.

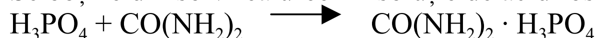
Fosfați de amoniu-uree

Îngrășămintele granulate pe bază de fosfați de amoniu-uree, sunt superioare îngrășămintelor complexe, prezentate până acum și au un conținut ridicat în substanță activă 54-64%. Se obțin prin amonizarea unui amestec de uree și acid fosforic. Tipurile de îngrășăminte complexe rezultate sunt: 29-29-0; 32-20-0; 35-18-0. Prin adaos de săruri de potasiu, se

obțin îngrășăminte ternare de tipul „amofoska”: 16-22-22; 19-19-19; 25-15-15.

Fosfatul de uree – $H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$

Se obține din solvirea ureei în soluție de acid fosforic.

$H_3PO_4 + CO(NH_2)_2$  $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$

După răcire produsul cristalizează, apoi se granulează. Poate fi utilizat ca îngrășământ complex concentrat de tipul: 30-30-0; 24-48-0; 30-18-0. Administrat în sol la semănat, influențează negativ germinarea motiv pentru care se încorporează în sol cu cel puțin 1-2 săptămâni înainte de semănat.

Fosfatul amoniaco-magnezian – $Mg\ NH_4PO_4 \cdot H_2O$

Fosfatul amoniaco-magnezin, este un îngrășământ complex concentrat, ce conține trei elemente nutritive și anume: $N\text{-}NH_4^+$ - 9%; P_2O_5 – 45,7%; MgO – 25,9%. Procesul de obținere a fosfatului amoniaco-magnezian, are la bază reacția:

$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 + H_2O$  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$

Procesul are loc la 80-100^{0}C. Ca sursă de magneziu se utilizează, MgO, $Mg(OH)_2$, dolomita, săruri de magneziu, apa de mare. Roca fosfatică se amestecă cu sursa de magneziu, apoi se adaugă H_3PO_4, după care are loc amonizarea pulpei. Fosfatul amoniaco-magnezin, este unul din puținele îngrășăminte ce conțin azot într-o formă lent asimilabilă, ca urmare a solubilității foarte redusă în apă (7,1 10^{-14}M la 25^{0}C). Fosforul din acest îngrășământ este solubil în acid citric. Se poate administra odată în sol în doză mare, cu efect remanent câțiva ani fără a fi dăunător sau levigat.

5.7.1.3.Polifosfații de amoniu

Sunt îngrășăminte complexe, binare cu N și P, concentrate, 60-82% NP. Sunt solubili în apă, ușor asimilabili de către plante; sunt stabili în timp, nu sunt higroscopici și nu se aglomerează. Polifosfații de amoniu, hidrolizează încet în soluții neutre la temperatura camerei, viteza de hidroliză crescând rapid odată cu temperatura și cu micșorarea pH-ului.

Obținerea polifosfaților de amoniu

Polifosfații de amoniu se obțin industrial prin amonizarea acidului superfosforic(polifosforic cu 69-84% P_2O_5). Prin neutralizarea cu amoniac a acidului superfosforic, în reactoare speciale la presiune și temperatură ridicată se obțin polifosfații de amoniu.

Tipurile de polifosfați sunt:

Tripolifosfatul de amoniu – $(NH_4)_3H_2P_3O_{10}$. Conține 17% $N\text{-}NH_4^+$ și 65% P_2O_5. Se prezintă sub formă de cristale mari. Nu este higroscopic și are o stabilitate mare.

Pirofosfatul triamoniacal – $(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot H_2O$. Conține 13% $N\text{-}NH_4^+$ și 66% P_2O_5.Conținutul în substanță activă este de 79% NP. Are stabilitate chimică mare și nu este higroscopic. În sol hidrolizează ușor trecând în fosfat diamoniacal $(NH_4)_2HPO_4$. Prin adaos de uree, înainte de granulare, se mărește conținutul în azot.

Alte tipuri de polifosfați sunt: 18-58-0; 12-59-0; 11-63-0; 15-62-0.

Prin adaos de săruri potasice (KCl, K_2SO_4), la fabricarea polifosfaților de amoniu, se obțin îngrășăminte complexe ternare de tip „amofoska”: 24-24-12; 20-20-20; 19-19-19.

Însușirile polifosfaților de amoniu

Sunt superiori fosfaților de amoniu datorită conținutului ridicat în substanță activă, precum și datorită mobilității mari a elementelor nutritive în sol. Ca dezavantaj, menționăm că polifosfații de amoniu, formează cu

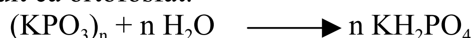
microelementele din sol, compuși insolubili, contribuind astfel la starea de insuficiență a unor microelemente în nutriția plantelor. Sunt îngrășăminte scumpe, din cauza tehnologiei de obținere a acidului superfosforic care este costisitoare.

5.7.1.4. Metafosfații

Sunt `ngr\[\minte complexe binare de tipul P-K [i P-N, foarte concentrate cu pân\ la 90% s.a. Tehnologia lor de ob]inere se bazeaz\ pe producerea unor s\ruri a acizilor metafosforici. Principalele tipuri de metafosfa]i ce pot fi folosi]i ca `ngr\[\minte `n agricultur\ sunt:

Metafosfatul de potasiu – $(KPO_3)_n$ [0-58-36]

Metafosfatul de potasiu, este un polifosfat cu catenă lungă, ce conține 58% P_2O_5 și 36-38% K_2O. Solubilitatea în apă este foarte redusă, se solubilizează în acid citric 2%. În sol, metafosfatul de potasiu, suferă procesul de hidroliză și trece în ortofosfat de potasiu, plantele folosind K, mai mult ca ortofosfat.

$(KPO_3)_n$ + n H_2O  n KH_2PO_4

Se întrebuințează ca îngrășământ, ca atare, sau la obținerea de îngrășăminte complexe.

Metafosfatul de amoniu $(NH_4PO_3)n$ (18-75-0)

Este unul din cele mai concentrate îngrășăminte cu P și N. Conține 18% $N\text{-}NH_4^+$ și 75% P_2O_5. Se obține prin reacția directă dintre NH_3 și P_2O_5 în stare gazoasă la temperaturi înalte. Metafosfații sunt îngrășăminte greu solubile în apă. În sol hidrolizează și se transformă în ortofosfați, plantele asimilând ușor astfel fosforul. Fiind scumpe se folosesc la fabricarea îngrășămintelor complexe ternare.

7.5.1.5. Îngrășăminte complexe de tipul N-K

Azotatul de potasiu - KNO_3

Conține ca îngrășământ 13-14% azot nitric și 41% K_2O, raportul N:K fiind de 1:3. Se obține prin mai multe procedee și anume:

- prin reacția de dublu schimb dintre KCl și $NaNO_3$:
  KCl + $NaNO_3$ ⟶ KNO_3 + NaCl
- prin reacția de dublu schimb dintre KCl și NH_4NO_3:
- KCL + NH_4NO_3 ⟶ KNO_3 + NH_4Cl

Proprietăți

Azotatul de potasiu este o sare cristalină, albă ușor solubilă în apă (13,3 g la 100 ml apă la 0^0C). Are formula 13-0-41. Este îngrășământul cu cea mai mică higroscopicitate dintre toți azotații folosiți ca îngrășământ. Este neutră și stabilă din punct de vedere chimic, evitându-se astfel pierderile de azot în timpul prelucrării. Nu lasă nici un reziduu în sol, putând fi utilizat la orice cultură, îndeosebi la acelea care nu suportă clorul. Se utilizează frecvent în stropiri foliare, la vița de vie, plantații pomicole și sfecla de zahăr. Se aplică îndeosebi acolo, unde a fost asigurat un fond fosfatic bogat.

5.7.2. Îngrășăminte complexe cu microelemente

Sunt îngrăşăminte binare de tipul N-P, care conţin o serie de microelemente: Mn, Cu, Co, Zn, Al. Principalele tipuri sunt:

Fosfatul de mangan-amoniu ($MnNH_4PO_4 \cdot 2\ H_2O$)

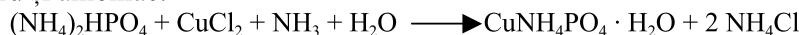
Se obţine prin tratarea soluţiilor de acid fosforic cu sulfatul de mangan şi neutralizare cu amoniac:



$$H_3PO_4 + MnSO_4 + 3\ NH_3 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{fosfat de mangan amoniu}}{MnNH_4PO_4\ H_2O} + (NH_4)_2SO_4$$

Fosfatul de cupru – amoniu ($CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$

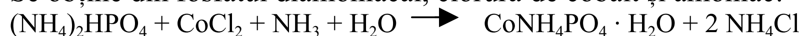
Se obţine prin tratarea fosfatului diamoniacal, cu o soluţie de clorură de cupru şi amoniac.



$$(NH_4)_2HPO_4 + CuCl_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow CuNH_4PO_4 \cdot H_2O + 2\ NH_4Cl$$

Fosfatul de cobalt-amoniu ($CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$

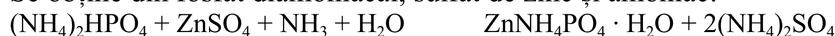
Se obţine din fosfatul diamoniacal, clorură de cobalt şi amoniac:



$$(NH_4)_2HPO_4 + CoCl_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow CoNH_4PO_4 \cdot H_2O + 2\ NH_4Cl$$

Fosfat de zinc-amoniu ($ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$)

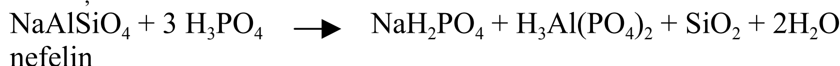
Se obţine din fosfat diamoniacal, sulfat de zinc şi amoniac:



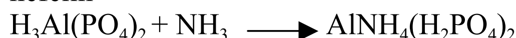
$$(NH_4)_2HPO_4 + ZnSO_4 + NH_3 + H_2O \quad ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O + 2(NH_4)_2SO_4$$

Fosfat de aluminiu-amoniu $AlNH_4(HPO_4)_2$

Se obţine prin prelucrarea nefelinului cu acid fosforic şi amonizarea masei de reacţie:



$$\underset{\text{nefelin}}{NaAlSiO_4} + 3\ H_3PO_4 \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_3Al(PO_4)_2 + SiO_2 + 2H_2O$$



$$H_3Al(PO_4)_2 + NH_3 \longrightarrow AlNH_4(H_2PO_4)_2$$

Aceste tipuri de fosfaţi de amoniu cu microelemente, sânt îngrăşăminte greu solubile, cu acţiune îndelungată în sol. Se utilizează toamna la fertilizarea de bază a solului. Tot din această grupă mai fac parte:

Complex III – Făgăraş, cu microelemente

Este un îngrăşământ ternar de tip „nitrofoska" cu formula 13-26-13, plus următoarele microelemente; B, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Mo în cantităţi de 0,5-0,7%. Se foloseşte la fertilizarea de bază a solului, pentru legume, cartof, sfeclă pentru zahăr, porumb.

Complex II – Făgăraş, cu microelemente

Este un îngrăşământ binar N-P, cu formula 23-23-0, plus microelementele: Zn, Cu şi Mo, în cantitate de 0,6%. Se prezintă sub formă granulată şi are solubilitate bună în sol. Se foloseşte la fertilizarea de bază a solului, în legumicultură, cultura cartofului, sfeclei pentru zahăr, porumb.

Complex Făgăraş cu N-P-Mg plus microelemente: Zn, Cu, Co, Mo. se recomandă în legumicultură la fertilizarea de bază şi fazială.

Fritte

Sunt îngrăşăminte complexe, binare, fără azot, care se obţin din sticlă fosfato-potasică, în topitura căreia se introduc în diverse proporţii microelementele: Bo, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo. au solubilitate redusă, fiind ferite de acţiunea de levigare. Se aplică pe solurile deficitare în microelemente, în doze de 100-200kg/ha, durata de acţiune în sol fiind de 4-5 ani.

5.7.3. Îngrăşăminte complexe organo-minerale (ionitice)

Aceste îngrăşăminte sunt constituite dintr-o fracţiune organică (R), reprezentată prin substanţe macromoleculare naturale sau de sinteză şi o fracţiune minerală (x,y, z), reprezentată prin elemente nutritive (NPK). Ele pot fi de tipul R-x; R-xy; R-xyz.

Îngrăşămintele organo-minerale se caracterizează prin următoarele:

- fiecare element nutritiv se află în îngrăşământ sub mai multe forme: o parte în combinaţii uşor solubile în apă, o parte legat de ionit iar o parte intră în constituţia substanţelor macromoleculare;

- în timpul solubilizării acestor îngrăşăminte nu se produc modificări esenţiale ale reacţiei solului şi ca urmare se pot aplica pe orce tip de sol;

- concomitent cu substanţele nutritive care se încorporează în sol se introduce şi o cantitate însemnată de acizi humici şi substanţe macromoleculare sintetice, care imprimă solului anumite însuşiri sau amplifică pozitiv caracteristicile fizico-chimice.

În urma folosirii acestor îngrăşăminte se realizează: o reducere a pierderilor de azot prin levigare; o mai bună protejare a fosforului şi menţinerea lui sub forme accesibile plantelor; o nutriţie mai echilibrată în elemente nutritive (cationi şi anioni); o ameliorare a unor însuşiri ale solului.

La noi în ţară aceste îngrăşăminte se obţin la Craiova, pe bază de cărbuni inferiori (lignit de la Rovinari), răşini ureoaldehidice de sinteză, acid ortofosforic, amoniac şi săruri de potasiu.

Denumirea acestor îngrăşăminte se face codificat: radicalul organic R se exprimă prin litera „L" (de la lignit), urmat de cifre care exprimă raportul dintre elementele nutritive complexate (ex. L_{210}) - îngrăşământ organo-mineral cu raportul NPK de 2:1:0.

Principalele tipuri de îngrăşăminte organo-minerale produse în România

Tipul	Conţinutul (%)			
	Ac. humici	N	P_2O_5	K
L-120	20	10	20	0
L-121	12	10	20	10
L-210	20	20	10	0
L-211	12	20	10	10
L-310	10	30	10	0

Folosirea îngrăşămintelor ionitice

Aceste îngrăşăminte s-au dovedit a fi superioare îngrăşămintelor minerale simple, realizându-se sporuri de producţie faţă de acestea de 10-30% la porumb, 10-20% la grâu, 20-25% la cartof şi 10-30% la tomate. Aplicarea îngrăşămintelor ionitice, an de an, crează un efect cumulativ, ca urmare a conţinutului de materie organică care are efect ameliorator asupra unor însuşiri ale solului. Se recomandă a fi aplicate pe solurile nisipoase, erodate, în sere şi solarii. Principalele culturi care reacţionează bine la aceste îngrăşăminte sânt: cartoful, tomatele, tutunul, piersicul, etc.

5.7.4. Îngrăşăminte complexe lichide

Îngrăşămintele complexe lichide, au în general aceeaşi compoziţie chimică ca şi îngrăşămintele complexe solide, ele reprezentând soluţii apoase ale unor săruri solubile. Folosirea acestor îngrăşăminte prezintă următoarele avantaje;

a) – elementele nutritive, administrate pe această cale acţionează direct şi rapid în procesul de creştere şi dezvoltare a plantelor; conduce la reducerea fenomenelor de dereglare ale nutriţiei minerale, ce pot să apară în cursul perioadei de vegetaţie; intensifică procesele metabolice, în cazul temperaturilor scăzute de 5-10^{0}C, când plantele întâmpină dificultăţi în

absorbția radiculară; reprezintă modalitate eficientă de combatere a carențellor în microelemente; înlătură parțial sau total pericolul fixării și levigării în sol a elementelor nutritive, mărind eficacitatea îngrășămintelor.

Îngrășămintele complexe lichide se clasifică în două mari grupe: a) îngrășăminte complexe lichide diluate (cu maxim 32% s.a.); b) îngrășăminte complexe lichide concentrate (> 32% s.a.).

5.7.4.1Îngrășăminte complexe lichide diluate

Din această grupă în România se fabrică: a) îngrășăminte complexe lichide de tip foliar (F); b) îngrășăminte complexe lichide de tip cristalin sau clare(C).

Îngrășăminte complexe lichide de tip foliar (F)

Aceste îngrășăminte sunt soluții ale unor substanțe minerale și organice cu macro și microelemente nutritive, în forme chimice care pot pătrunde în țesuturile plantelor prin cuticulă. Macroelementele se încorporează în aceste îngrășăminte sub formă de: uree, fosfat și sulfat de amoniu, azotat și clorură de potasiu, iar microelementele anionice sub formă de acid boric, molibdat de amoniu, în timp ce cele cationice intră sub formă de compuși organo-minerali solubili.

Conținuturile însumate ale principalelor elemente nutritive ($N + P_2O_5 + K_2O$) din aceste îngrășăminte sunt cuprinse între 180 g/l la Folifag și 275 g/l la F-141.

Îngrășămintele complexe foliare omologate în prezent în România trebuie considerate ca fiind de uz general, aplicabile pentru fertilizarea foliară suplimentară și de stimulare a culturilor, pe soluri nedificitare în elemente nutritive.

Aceste îngrășăminte se prezintă din punct de vedere fizic ca lichide limpezi, colorate divers (brun, galben-verzui, verde), fiind mai grele decât apa de 1,2-1,3 ori; sunt miscibile cu apa în orce proporții; nu corodează metalele datorită reacției aproape neutre.

Îngrășămintele foliare sunt destinate fertilizării culturilor din sere și solarii precum și a celor din câmp.

Tipul F-411 – cu raportul în favoarea azotului este indicat pentru fazele de creștere intensă a plantelor și pentru perioadele de timp cu temperaturi scăzute. Poate fi aplicat la graminee și în penultimele faze de dezvoltare, facilitând creșterea conținutului în proteine a bobului.

Tipul F-231 – se aplică îndeosebi în fazele de creștere intensă și de stimulare a formării și înfloririi mugurilor florali la speciile horticole.

Tipul F-141 – cu raportul în favoarea fosforului; se aplică în perioada dinaintea înfloririi; poate corecta efectul unei aplicări excesive de azot; împiedică căderea florilor și a fructelor în formare.

Tipul F-011 – se recomandă în faza de fructificare și de coacere; conferă consistență fructelor, aduce un aport însemnat în zaharuri și vitamina C; mărește rezistența fructelor la transport și depozitare.

Folifagul – poate fi utilizat în toate tipurile de fertilizare foliară; este compatibil cu majoritatea pesticidelor în uz.

Îngrășămintele complexe foliare se aplică cu succes la culturile intensive, în plantațiile de vii și pomi, culturi legumicole dar dau rezultate bune și la culturile de câmp. Soluțiile îngrășămintelor complexe lichide foliare cu concentrațiile în care se aplică de 0,3-1,5% sunt compatibile cu o gamă largă de substanțe fitofarmaceutice.

Prin utilizarea îngrășămintelor foliare la diferite culturi se pot obține importante sporuri de producție (10-15% la grâu; 11-15% la porumb; 4-8% la floarea soarelui; 5-30% la măr; 8-30% la vița de vie).

Îngrășăminte complexe diluate de tip cristalin (C)

Aceste îngrășăminte conțin numai macroelemente; se prezintă sub formă de soluții limpezi cristaline; au un conținut de 240-300 g/l NPK, azotul fiind sub formă amoniacală.

Nominalizarea lor se face cu litera „C”, urmată de numerele care exprimă raportul între cele trei elemente nutritive.

Principalele tipuri de îngrășăminte complexe cristaline

Tipul	Conținutul NPK (g/l)			
	N	P_2O_5	K_2O	MgO
C-411	160	40	40	-
C-141	40	160	40	-
C-313	120	40	120	10
C-011	-	120	120	-

Îngrășămintele de tip C se folosesc pentru fertilizările suplimentare la culturile din sere, solarii, și la culturile intensive. Administrarea lor se face foliar sub formă de soluții în concentrații de 0,02-0,05%.

5.7.5. Îngrășăminte complexe mixte

Sunt îngrășăminte compuse, constituite din două sau mai multe elemente nutritive și rezultă prin amestecul fizic dintre îngrășămintele chimice simple sau dintre îngrășămintele complexe cu îngrășămintele simple.

Pentru obținerea acestor îngrășăminte se folosesc frecvent azotatul de amoniu, ureea, sulfatul de amoniu drept componente azotoase, superfosfatul simplu și cel concentrat ca îngrășământ fosfatic, sarea potasică, clorura de potasiu sau sulfatul de potasiu ca îngrășământ potasic, fosfatul sau polifosfatul de amoniu ca îngrășământ complex.

5.8. Îngrășăminte organice naturale

Îngrășămintele organice naturale, sânt produse reziduale de origine animală, vegetală sau provenite din alte surse cum sunt nămolurile și apele reziduale de la stațiile de epurare orășenești și industriale (industria alimentară, textilă, de celuloză și hârtie, etc).

Încorporate în sol, aceste îngrășăminte pe lîngă aportul lor în elemente nutritive, asigură solului și materia organică ce reprezintă factorul esențial al fertilității.

Fertilizarea solului cu îngrășăminte organice este o practică foarte veche în agricultură, ea reprezentând multă vreme baza de sporire a producției în agricultura tradițională.

După anul 1950, când au început să fie folosite intensiv îngrășămintele chimice practica de fertilizare cu îngrășăminte organice, a înregistrat o relativă restrângere.

În ultimul timp, ea a revenit în actualitate, ca urmare a crizei de energie și de materii prime, precum și de necesitatea limitării poluării mediului înconjurător, ca urmare a acumulărilor imense de produse reziduale organice.

5.8.1. Clasificarea îngrășămintelor organice

Îngrășămintele organice pot fi clasificate după mai multe criterii, pentru studiul lor mai semnificativ fiind următoarele două criterii: a)contribuția îngrășămintelor organice la refacerea rezervei de humus a solului; b)proveniența îngrășămintelor organice și conținutul lor în substanță uscată

În funcție de primul criteriu ce se referă la contribuția lor la refacerea rezervei de humus a solului, îngrășămintele organice se împart în trei grupe:

a) îngrășăminte organice cu acțiune humiferă (gunoiul de grajd, mranița, compostul din resturi vegetale, turba, îngrășămintele verzi);
b) îngrășăminte organice cu acțiune slab humiferă (dejecțiile de animale cu consistență semilichidă);
c) îngrășăminte organice fără acțiune humiferă (gunoiul de păsări, urina și mustul de gunoi de grajd, gunoiul de porcine, nămolurile și apele uzate).

După conținutul și proveniența lor în substanță uscată, îngrășămintele organice se clasifică în următoarele trei grupe:

a) îngrășăminte organice de consistență solidă care au peste 15% substanță uscată;
b) îngrășăminte organice de consistență semilichidă (4-15% s.u.);
c) îngrășăminte organice lichide (4% s.u.);

5.8.2. Îngrășăminte organice cu acțiune humiferă

În această grupă intră: gunoiul de grajd, mranița, compostul, turba, îngrășămintele verzi.

Ele conțin cantități mari de materie organică și ca urmare contribuie în mod substanțial la refacerea solului în humus.

5.8.2.1. Gunoiul de grajd

Rezultă din dejecțiile solide și lichide ale animalelor, la care se adaugă materialele folosite ca așternut (paie, turbă, rumeguș, frunze, etc).

Este un îngrășământ complex, deoarece reprezintă o sursă de N, P, K, S, Ca, Mg, microelemente, stimulatori de creștere.

În raport de sursele de proveniență, gunoiul de grajd poate fi:

- gunoi de grajd semifermentat, provenit de la taurinele crescute în sistem gospodăresc, pe așternut permanent;
- gunoi de taurine crescute în sistem industrial, cu sau fără așternut, raclat direct;
- gunoi de padoc și saivane de oi și capre, crescute fără așternut;
- gunoi de păsări crescute în baterii, fără așternut, raclat direct;
- gunoi de păsări crescute în hale, pe așternut permanent, raclat direct;
- reziduuri, provenite din decantarea apelor uzate de la complexele de creșterea animalelor, din platforma de uscare.

Calitatea acestor tipuri de gunoi de grajd, diferă foarte mult, în raport cu specia de animale de la care provine și cu sistemul de creștere.

Importanța gunoiului de grajd

Gunoiul de grajd, exercită o acțiune complexă asupra solului reprezentând un îngrășământ de neînlocuit pentru agricultură.

Prin încorporarea în sol a gunoiului de grajd se realizează următoarele obiective:

- îmbogățirea solului cu materie organică humificată, care contribuie la formarea structurii și îmbunătățirii însușirilor fizice ale solului;
- crește puterea de reținere a apei cu aproape 20%;
- se mărește capacitatea de tamponare a solului și de reținere a substanțelor nutritive la complexul adsorbtiv, limitându-se levigarea lor;
- intensificarea activității microbiologice a solului;
- îmbunătățirea aprovizionării plantelor cu elemente nutritive. O tonă de gunoi de grajd conține circa 5 kg N, 2,5 kg P_2O_5, 6 kg K_2O și 7 kg CaO. Aceasta înseamnă că prin aplicarea a 20 t gunoi la hectar, se introduce în sol substanțe nutritive care echivalează cu circa 300 kg NH_4NO_3, 250 kg superfosfat și 200 kg KCl;
- îmbogățirea solului cu CO_2, necesar plantelor. Pentru o producție de 3500-4000 kg boabe la hectar, plantele consumă circa 200 kg CO_2/zi. Introduse în sol 30-40 t/ha gunoi, asigură în perioada descompunerii lui lente 100-200 kg CO_2 zilnic.

Având în vedere că elementele nutritive din îngrășămintele organice devin accesibile plantelor în mod lent, pe măsura mineralizării materiei organice, cele mai bune rezultate se obțin atunci când se combină fertilizarea organică cu cea minerală.

Compoziția gunoiului de grajd

Este determinată de natura materialelor care intră în alcătuirea sa.

Gunoiul de grajd este format din trei componente: dejecții solide; dejecții lichide; materialul folosit ca așternut.

Dejecțiile solide, reprezintă partea nedigerabilă sau nedigerată a nutrețului în organismul animal, pe care acesta o elimină sub formă de fecale.

Prin fecale se elimină 30-50% din substanța organică a furajelor consumate de animale și conține 80% din fosforul existent în hrană, 50% azot și 60% potasiu.

Proporția dintre dejecțiile solide și cele care se digeră și se elimină prin urină, depinde de specia de animale și de compoziția rației alimentare.

În cazul nutrețurilor concentrate, cea mai mare parte din azot este extrasă în metabolismul animal și se elimină prin urină, în timp ce la furajele fibroase, cea mai mare parte din azot rămâne în fecale.

Compoziția chimică a gunoiului de grajd, variază în limite largi în funcție de specie, vârsta animalelor, nutrețurile consumate.

În raport cu vârsta, dejecțiile rezultate de la animale în vârstă, conțin aproape în totalitate cantitatea de N, P, K existente în nutrețul consumat, în timp ce la animaleletinere o parte din azotul și fosforul existent în nutreț este reținut în organismul animal și utilizat în procesul de creștere.

Azotul și fosforul din dejecțiile consistente se găsesc sub formă de compuși organici. Ei devin accesibili plantelor numai după mineralizare, având astfel o acțiune lentă asupra creșterii plantelor.

Dejecțiile lichide (urina), sunt constituite din apă eliminată de organismul animal prin rinichi, din produsele de scindare a substanțelor proteice în procesul de metabolism (uree, acid uric, acid hipuric, creatină, acizi aminici) și diverși ioni minerali (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, $H_2PO_4^-$, etc).

Compoziția lor chimică variază în funcție de specie, vârstă, nutrețurile consumate, etc.

Cea mai mare parte din potasiu și aproximativ 1/2 - 2/3 din azotul existent în nutrețurile consumate, se elimină prin urină, în timp ce fosforul se elimină, aproape în întregime prin fecale. Din acest motiv dejecțiile lichide sunt considerateîngrășăminte azoto-potasice.

Compoziția și raportul dintre dejecțiile lichide și solide variază foarte mult cu felul și calitatea furajelor; cu cât furajele sunt mai concentrate (uruială, turte, nutrețuri combinate) cu atât dejecțiile au un conținut mai ridicat în N, P, K și alte substanțe.

Cu cât substanța uscată din hrană este mai bine digerată cu atât conținutul în N, K crește în dejecțiile lichide și este mai mic în cele solide.

Așternutul animalelor influențează cantitatea și calitatea gunoiului de grajd, atât prin materialul care se folosește, cât și prin felul sub care se întrebuințează.

Materialul utilizat ca așternut trebuie să rețină dejecțiile lichide, provenite de la animale și să reducă pierderile care au loc în timpul fermentării gunoiului, mărind valoarea fertilizantă a acestuia.

Ca așternut se întrebuințează: paiele de cereale, turbă, frunze, rumeguș. Când se folosesc ca așternut paiele de cereale, se recomandă a fi tocate, pentru a le mări puterea de reținere a dejecțiilor lichide.

Când se utilizează ca așternut turba, aceasta nu trebuie să fie prea uscată deoarece absoarbe dejecțiile lichide prea încet; se recomandă să aibă o umiditate de 25-30%.

Calculul cantității de gunoi de grajd

Estimarea cantităților de gunoi de grajd dintr-o unitate se face în funcție de : numărul de animale; cantitatea de hrană și așternut; lungimea perioadei de stabulație.

Pentru calcularea cantității de gunoi de grajd proaspăt, există mai multe procedee, cel mai frecvent folosit fiind procedeul lui E von Wolf, bazat pe date experimentale și care pornește de la faptul că în cazul unei nutriții erbacee normale, aproximativ jumătate din substanța uscată din hrană (H), se consumă în procese de metabolism, iar cealaltă jumătate trece în dejecții. La aceasta se adaugă și întreaga cantitate de substanță uscată din așternut.

Deoarece în gunoiul de grajd proaspăt se găsesc numai 25% substanță uscată și 75% apă, cantitatea brută de gunoi de grajd este de patru ori mai mare.

Relația de calcul este: $C = \left(\frac{H}{2} + A\right) 4$

C = cantitatea de gunoi de grajd, în 24 ore, Kg.

În scopul aprecierii cantității de gunoi de grajd existentă într-o unitate, depozitată în platformă, se face cubajul grămezii care se înmulțește cu masa unui metru cub de gunoi, ce variază în funcție de stadiul de fermentație în care se află: gunoi de grajd proaspăt netasat – 300-400 kg/m^3; gunoi de grajd nefermentat, tasat – 700 kg/m^3; gunoi de grajd semifermentat (3-4 luni) – 700-800 kg/m^3; gunoi de grajd bine fermentat (6-8 luni) – 800-900 kg/m^3.

Transformările biochimice din masa gunoiului de grajd

Din punct de vedere chimic, gunoiul de grajd proaspăt este format din: glucide (celuloză, hemiceluloză lignină, zaharuri, pentazoni) și substanțe azotate (acizi organici și sărurile lor, lipide, tanin, etc.).

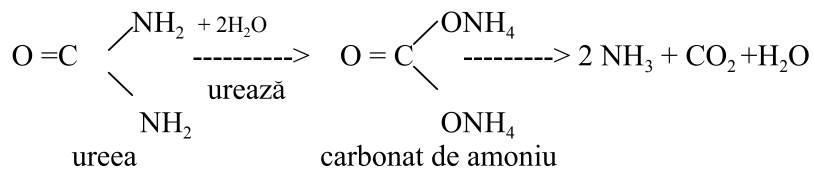
Sub influența microorganismelor (bacterii, ciuperci, actinomicete) care provin în mare parte din tubul digestiv al animalelor, acești compuși suferă transformări mai mult sau mai puțin intense în timpul procesului de fermentare.

Transformările au loc cu intensitate mai mare în condiții aerobioză, și sunt mai lente în condiții de anaerobioză. Descompunerile încep chiar în momentul în care dejecțiile au fost eliminate de către animale și continuă apoi în platforma de gunoi. Cel mai repede și mai intens se descompun compușii din dejecțiile lichide.

Transformările dejecțiilor lichide

În componența dejecțiilor lichide intră în principal produse de metabolism: ureea, acid hipuric, acid uric, în cantități variabile în funcție de specie. Astfel un litru de urină de bovine conține în medie: 18 g ureee; 16 g acid hipuric.

Ureea, componenta organică aflată în cantitatea cea mai mare în urină, sub acțiunea ureobacteriilor, suferă o dezaminare hidrolitică rapidă, cu pierderea azotului sub formă de amoniac.



Descompunerea crește în intensitate, odată cu creșterea temperaturii.

Acidul hipuric, C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH, se descompune tot pe cale hidrolitică, însă mai lent decât ureea, rezultînd NH_3 și acid glicolic.

Acidul uric, este mai stabil decât acidul hipuric ,și se descompune tot pe cale hidrolitică, până la uree și acid glioxilic.

Fermentarea amoniacală a urinii se produce cu intensitate încă din grajd.

Transformările din dejecțiile solide

Se desfășoară sub influența bacteriilor din genurile: Cytophaga, Pseudomona, Clostridium, Caduceum, etc.

Substanțele din dejecțiile solide care suferă transformări sunt: substanțe protidice; glucide ușor fermentascibile (glucoza, zaharoza, amidonul, pentazoni,hemiceluloza) care suferă o degradare aerobă; glucide greu fermentascibile (celuloza, lignina) care suferă o degradare anaerobă.

Descompunerea substanțelor protidice

Substanțele protidice, sub acțiunea microorganismelor din genurile Bacilus, Proteus, Micrococus, sânt desfăcute în polipeptide, amoniac, apă, bioxid de carbon și diferiți compuși intermediari (CH_4, H_2S, acizi grași volatili, mercaptan, indol, scatol) care dau miros neplăcut bălegarului.

Amoniacul care rezultă este folosit în bună parte de către microorganisme la sinteza unor substanțe necesare lor, o parte se pierde în atmosferă, iar o parte se solubilizează în mustul gunoiului de grajd.

Amoniacul și aminoacizii rezultați, pot săreacționeze cu glucidele, formând compuși de culoare închisă, de tipul acizilor humici. Prezența acestor compuși humici, explică culoarea brună a mustului de gunoi și a gunoiului de grajd fermentat.

Dejecțiile solide și lichide nu conțin bacterii nitrificatoare, acestea necesitând prezența oxigenului în cantitate mare, condiție care nu este satisfăcută în cazul păstrării gunoiului de grajd în platformă.

Ca urmare posibilitatea formării nitraților în platforma de gunoi, prin oxidarea amoniacului este neânsemnată; în acest caz nici procesele inverse de denitrificare nu pot avea loc în mod obișnuit.

Descompunerea glucidelor

În condiții aerobe, sub acțiunea simultană a bacteriilor din genurile Cytophaga, Pseudomonas, precum și a ciupercilor din genul Aspergilus, glucidele (celuloza) care constituie principalul component al dejecțiilor solide și al materialului din așternut, sânt degradate până la apă și CO_2:

Datorită temperaturii care se dezvoltă în timpul procesului de oxidare, descompunerea gunoiului de grajd cu predominarea proceselor aerobe se mai numește și fermentare la cald.

În condiții anaerobe, același material sub acțiunea bacteriilor din genurile Clostridium, Caduceus, și a unor actinomicete, se descompune cu formare de CH_4 și CO_2 .

Temperatura care se dezvoltă în cazul descompunerii anaerobe, ca urmare a unui proces de reducere, este de $28\text{-}30^0$ C, motiv pentru care se mai numește și fermentare la rece.

Celuloza se mai poate descompune anaerob și fără adiționare de apă. Aceasta se întâmplă mai ales pe fundul platformelor de gunoi de grajd, când aceasta este inundată cu apă din ploi. Descompunerea are loc cu producere de cărbune, care dă culoarea negricioasă materialului fermentat, gunoiul se turbifică.

Dintre glucide, celuloza și hemiceluloza se descompun ușor, iar lignina mai încet. Descompunerea ligninei prezint\ interes pentru formarea de constituien]i ai humusului.

Descompunerea lipidelor

Lipidele se găsesc în cantități reduse în dejecțiile solide. Ele suferă un proces de degradare aerobă sub influența lipazelor, până la apă și bioxid de carbon:

Direcția fermentării în platformă a gunoiului de grajd poate fi verificată prin analiza gazelor care se emană și prin temperatura din masa platformei. Dacă la analiză se găsește un amestec de CH_4 și CO_2, fermentarea decurge anaerob, iar când se găsește un amestec de N, CO_2, CH_4, înseamnă că au loc atât procese aerobe cât și anaerobe.

Raportul C/N

În gunoiul de grajd proaspăt raportul C/N, este în medie de 19:1 la 25:1, datorită conținutui ridicat în hidrați de carbon (celuloză, hemiceluloză) care reprezintă circa 50% din substanța uscată. Aceasta face ca la introducerea lui în sol în stare nefermentată și cu un conținut ridicat de paie, să se constate o imobilizare temporară a azotului nitric din sol.

Prin fermentare, raportul C/N se schimbă, din cauză că glucidele în timpul fermentării, înregistrează pierderi însemnate.

La început descompunerea este declanșată de ciuperci. Ulterior, odată cu creșterea temperaturii, numărul ciupercilor scade foarte mult, înmulțindu-se asociațiile de bacterii.

Pentru fiecare unitate de glucide degradată, microorganismele consumă o anumită cantitate de azot, în medie de 20 mg N, pentru 1000 mg C, oxidat (adică raportul 1:50). Dacă nu se asigură acest azot (pentru fiecare 100 kg de substanță organică - paie – sunt necesare 1-2 kg azot asimilabil), el este luat din sol, iar dacă solul este slab aprovizionat, descompunerea gunoiului de grajd are loc mai lent.

Dacă se introduc în sol substanțe organice care conțin mai puțin de 2,5% N, deci cu un raport C/N, foarte ridicat, prin procesul de descompunere o parte din azot se pierde sub formă de amoniac.

Pentru a asigura o bună dezvoltare a diferitelor grupe de microorganisme din sol și pentru a fi evitate pierderile de azot în procesul de fermentare, se recomandă ca materia organică introdusă în sol să aibă raportul C/N, cât mai apropiat de humus (10:1), și în orice caz să fie sub 20.

Păstrarea gunoiului de grajd

Gunoiul de grajd, nu se folosește în stare proaspătă, ci numai după o prealabilă fermentare în platforme speciale. Aceasta deoarece, în gunoiul de grajd proaspăt, substanțele nutritive, cu excepția azotului amoniacal din urină, se găsesc în forme greu accesibile plantelor.

În vederea obținerii unui gunoi de grajd cu calități bune, se recomandă ca fermentarea lui să aibă loc în platforme.

Platforma de gunoi de grajd

Este locul amenajat pentru depozitarea și fermentarea gunoiului de grajd. Se amenajează fie direct în câmp, fie în apropierea grajdurilor la cel puțin 50 m de acestea și la 200 m de locuințe și de sursele de apă potabilă.

Locul ales, trebuie să fie ferit de inundația apelor provenite din ploi sau topirea zăpezilor, să fie cât mai umbrit și să permită organizarea platformei cu latura cea mai lungă paralelă cu direcția vânturilor dominante.

Platforma se amenajează la suprafața solului sau în săpătură.

Forma este dreptunghiulară, cu o lățime de 4-9 m și lungime variabilă în raport cu cantitatea de gunoi ce rezultă la animale.

Fundul platformei se amenajează cu un strat gros de argilă de 15-30 cm, sau de lut bine bătut, piatră, cărămidă arsă, dale de beton. Acestuia i se dă o înclinare de 3% spre unul din capete, unde se amenajează bazinul în care se colectează mustul de gunoi, rezultat în timpul fermentării.

Când platforma se amenajează în săpătură, ea are adâncimea de 80-100 cm, iar pereții se taluzează. De jur-împrejurul platformei se sapă un șanț de scurgere pentru a se feri de inundare.

Platformele amenajate la suprafața solului, pe măsură ce se înalță, se înconjoară cu panouri din scândură, nuiele împletite, lese de tulpini de porumb, etc., pentru a împiedica uscarea gunoiului și a ușura fermentarea.

Conducerea procesului de fermentare

Viteza de descompunere a gunoiului de grajd în platformă este condiționată de umiditate, aerare și temperatură.

În timpul fermentării, procesul trebuie astfel condus încât pirderile de azot amoniacal să fie cât mai mici.

Pentru aceasta la așezarea în platformă stratele de gunoi se tasează, iar umiditatea se menține între 65 și 75%.

În urma transformărilor și datorită pierderilor de NH_3, CO_2, CH_4 și apă, greutatea mesei de gunoi scade cu 25-75%. Cu toate acestea, datorită faptului că pierderile în materie organică sânt mult mai mari, conținutul procentual în azot total în gunoiul de grajd fermentat crește, lucru ce se întâmplă la fel și cu substanțele minerale.

În procesele de fermentare se disting patru stadii de descompunere a gunoiului de grajd:

- gunoiul de grajd nefermentat, când paiele din gunoi sunt rezistente și au culoarea aproape neschimbată, iar mustul este tulbure și de roșcată;

- gunoiul de grajd semifermentat, când paiele capătă o culoare brună, se rup ușor, iar mustul devine brun-negricios; masa gunoiului este mai redusă cu 20-30%, față de cea inițială;

- gunoiul de grajd fermentat, când paiele sunt descompuse complet și nu se mai disting; culoarea este negricioasă, mustul după limpezire devine incolor; masa gunoiului se reduce cu 50%;

- gunoiul de grajd foarte bine descompus (mranița) când se prezintă ca o masă afânată de pământ negricios; masa gunoiului reprezintă numai 25%, din greutatea inițială a gunoiului introdus în platformă

Se cunosc mai multe procedee de așezare a gunoiului de grajd și de conducere a procesului de fermentare, cele mai importante fiind:

a) *Fermentarea la rece (anaerobă),* prin așezarea cu tasare a gunoiului în platformă, de la început.

Pe fundul platformei se așează un strat de gunoi mai vechi, sau un strat de paie, tulpini de porumb, gros de 20-30 cm care ajută la drenarea mustului.

Gunoiul evacuat zilnic, se amestecă bine cu furca și se așează cât mai atent în platformă (nu prin azvârlire). Așezarea se începe de lângă bazinul de must de gunoi pe porțiuni mici cu latura de 2-3 m, în straturi groase de 30-40 cm, când gunoiul este sărac în paie și de 60-90 cm, când gunoiul este bogat în paie, după care se tasează bine. În zilele următoare peste această porțiune se pune un nou strat, operațiunea repetându-se până ce se realizează înălțimea de 2-2,5 m, după care se acoperă cu un strat de pământ sau cu alte materiale, gros de 15-20 cm.

Mai departe gunoiul de grajd se așează alături în a doua porțiune, strâns lipită de prima.

Prin acest mod de așezare, procesul de descompunere are loc mai lent, temperatura degajată fiind de 30-35^{0}C vara și 20-25^{0}C, iarna. Pierderile de azot și de materie organică sânt mai mici, după 3-4 luni fiind de 15-40% la materia organică și 10-35% la azot, față de cantitatea inițială.

Când materialul capătă o culoare brun-închisă, cu aspect untos și miros caracteristic, se consideră fermentarea terminată (după 3-5 luni).

b) Fermentarea la cald (aerobă) prin așezarea afânată a gunoiului.

Gunoiul de grajd se așează în platformă în straturi afânate, de câte 80-100 cm grosime, alternativ până se ajunge la înălțimea totală de 2-3 m. În această situație lățimea platformei este mai mică de 3-4 m, pentru a permite trecerea aerului.

Fermentarea se realizează prin accesul liber al aerului, temperatura ridicându-se la 50-60^{0}C. Viteza de fermentare se reglează prin udarea periodică a platformei cu urină, must de gunoi sau apă.

Prin udare, aerul din masa gunoiului de grajd încărcat cu CO_2, este împins afară (eliminat) și pe măsură ce lichidul se scurge în bazinul de colectare, în platformă pătrunde aer proaspăt, bogat în oxigen, care accelerează activitatea microorganismelor aerobe.

Prin acest procedeu, descompunerea gunoiului de grajd se realizează în 2-3 luni.

Fermentația aerobă se consideră terminată, când în timpul udării platformei nu se mai degajă miros de mercaptan.

c) Fermentarea semicaldă

Gunoiul de grajd, se așează la început afânat în straturi de 80-100 cm înălțime, pe porțiuni de 1,5-2 m; după 3-4 zile sau 8-10 zile, în funcție de anotimp, când temperatura se ridică la 50-60^{0}C, se tasează, temperatura scăzând la 35-45^{0}C. Se așează apoi alt strat afânat, care ulterior se tasează, până se ajunge la o înălțime de 3-4 m.

Prin acest procedeu fermentarea durează 4-5 luni.

d) Fermentarea anaerobă cu producere de gaz metan(biogaz)

În condiții speciale de anaerobioză, resturile organice care conțin celuloză, hemiceluloză, pentozani, având un conținut de 5% substanță uscată, suferă o fermentare metanică. Procesul are loc în două etape:

- stadiul aerob de oxidare cu formare de acizi organici + CO_2 + H_2;
- stadiul anaerob, cu reducere de CO_2 cu ajutorul hidrogenului prezent în mediul respectiv.

Procedeul este următorul: dejecțiile solide, împreună cu cele lichide, apa tehnologică de spălare, plus paiele din așternut tocate mărunt, se introduc într-un rezervor special (tanc) cu condiții de ermetizare. În primele 8-14 zile datorită oxigenului prezent în rezervor, are loc o fermentare aerobă, temperatura ridicându-se la 25-35^{0}C. După acest interval de timp, când oxigenul s-a consumat în întregime, se creează condiții anaerobe, cu reducerea CO_2 în prezența H_2. Gazul metan rezultat se colectează în recipienți speciali și servește la nevoile tehnologice ale fermei.

Dintr-o tonă de gunoi, se obține 50-60 m^3, de biogaz.

Gunoiul fermentat, se scoate din rezervor și se depozitează pe o platformă betonată, pentru a fi transportat în câmp.

El este calitativ superior celui obținut prin alte metode de fermentare, deoarece este mai bogat în azot și în alte elemente nutritive.

Dintre metodele de fermentare enunțate, pentru condițiile de la noi, cea mai recomandată este fermentarea la rece. Fermentarea caldă și semicaldă, se recomandă în cazul când gunoiul de grajd este păios, precum și atunci când este infestat de nematozi, acarieni, etc.

Administrarea gunoiului de grajd

Gunoiul fermentat se transportă la câmp, în orice anotimp al anului, în funcție de posibilitățile de transport și de momentul în care se urmărește încorporarea lui în sol.

La încărcare se taie o porțiune din platformă pe toată înălțimea și se amestecă pentru a realiza omogenizarea din punct de vedere al calității.

Încărcarea gunoiului din platformă în remorci se face cu graifere tip I.P.G 0,5, purtat pe tractor, ce are capacitatea furcii de 0,477 m^3.

În câmp gunoiul de grajd se împrăștie cu mașini speciale de tip M.I.G.

Împrăștierea gunoiului se face pe fâșii dreptunghiulare subdivizate în parcele de lucru, lățimea de lucru a mașinii fiind de 2,2 m.

Imediat ce mașina împrăștie gunoiul, se recomandă încorporarea lui în sol cu plugul sau polidiscul.

În cazul în care gunoiul se împrăștie la suprafața solului și nu se încorporează în sol, se înregistrează mari pierderi de N-NH_3, până la 50% în 24 ore, comparativ cu gunoiul încorporat imediat.

De asemenea, nu se recomandă lăsarea gunoiului de grajd în grămezi mici pe câmp; pe lângă pierderile de azot înregistrate, are loc și o repartizare neuniformă a elementelor nutritive, locul de sub grămadă devenind mai bogat în elemente nutritive, fapt ce determină o neuniformitate a dezvoltării și maturării plantelor, cu repercursiuni negative asupra momentului de recoltare.

În situația în care gunoiul de grajd transportat în câmp, nu poate fi încorporat imediat, se recomandă să se așeze în grămezi mari de 30-40 t, care se tasează și se acoperă cu un strat de pământ pentru a împiedica pierderea de elemente nutritive și uscarea.

Momentul de administrare

Pentru culturile de primăvară, gunoiul de grajd se administrează în sol odată cu arătura adâncă de toamnă. Datorită umezelii din perioada de toamnă-iarnă, se creează condiții bune pentru diferitele transformări ale gunoiului de grajd și se realizează o bună aprovizionare a plantelor cu elemente nutritive.

Pentru semănăturile de toamnă, care urmează după plantele care părăsesc terenul devreme, încorporarea gunoiului de grajd în sol se face vara, când se împrăștie uniform pe teren și se introduce în aceeași zi sub brazdă, odată cu efectuarea arăturii adânci.

Când semănăturile de toamnă urmează după plante care părăsesc terenul târziu (porumb, floarea soarelui, cartof) gunoiul se administrează din toamna precedentă la culturile premergătoare.

Dozele de gunoi de grajd

Acestea variază în funcție de: fertilitatea solului, condițiile climatice, cultura pentru care se utilizează.

În zonele climatice umede și cu solurile podzolice, se folosesc doze mai mari de gunoi de grajd; culturilor tehnice li se administrează cantități mai mari decât la culturile de cereale pentru boabe; cantități mai mari de gunoi, se administrează și pe solurile erodate.

În general, dozele de gunoi de grajd sunt următoarele:

- pentru cereale, 20-25 t/ha în zonele umede și 10-15 t/ha în zonele secetoase;
- pentru culturile tehnice (cartof, sfeclă, cânepă) și pentru legume, 30-40 t/ha, pe podzoluri și pe soluri brune și 20-20-30 t/ha pe cernoziomuri;
- pentru porumb, cantitatea de gunoi este de 25-30t/ha;
- în livezi și vii, gunoiul de grajd se administrează toamna sau primăvara devreme în doză de 40-50 t/ha;
- lla desființarea lucernierilor și pepinierilor gunoiul de grajd se administrează în doze de 50-80 t/ha.

În asolamentele de câmp, gunoiul de grajd se administrează totdeauna pe sola care urmează să fie cultivată cu plante prășitoare, plante tehnice sau legume.

Pe solurile nisipoase, se recomandă doze mici de gunoi de grajd, 10-15 t/ha, la intervale de 2 ani, în timp ce pe solurile argiloase se recomandă ca dozele mai mari să se repete la intervale de 3-4 ani.

Adâncimea de încorporare a gunoiului de grajd

Aceasta depinde de gradul de descompunere a gunoiului, de tipul de sol și de climă.

Pe solurile nisipoase și în zonele secetoase, gunoiul de grajd se încorporează mai adânc, la 20-25 cm.

Pe solurile argiloase grele, și în regiuni cu precipitații abundente, gunoiul de grajd se încorporează mai superficial la 15-20 cm. Dacă se încorporează prea adânc, descompunerea gunoiului se face lent, apărând pete albăstrui, care indică starea de anaerobioză.

Gunoiul bine fermentat, se încorporează mai puțin adânc, sub cultivator la 10-15 cm; gunoiul semidescompus se încorporează mai adânc la 18-20 cm.

Gunoiul mai puțin fermentat, încorporat superficial, afânează solul, favorizează circulația aerului și micșorează rezerva de apă.

Eficiența gunoiului de grajd

Acțiunea fertilizantă a gunoiului de grajd, se manifestă mai mulți ani în funcție de tipul de sol.

În primul an, eficiența este legată de formele de N, P, K și de celelalte elemente nutritive, care se eliberează din cantitatea totală existentă în gunoiul de grajd. Astfel, în primul an, numai o mică parte din azot (20-25%) este folosit de plante, restul trecând în forme accesibile în anii următori.

Coeficientul de folosire a fosforului și potasiului, este mai mare în primul an din gunoiul de grajd, decât din îngrășămintele minerale.

Pentru fosfor coeficientul de folosire în primul an este de 30-40%, iar pentru potasiu de 60-70%.

În anii următori acțiunea fertilizantă a gunoiului de grajd se manifestă diferit în raport cu dozele folosite, tipul de sol și condițiile climatice.

De regulă, acțiunea ulterioară se manifestă mai puternic în zonele cu climat temperat și rece, când se utilizează doze mai mari și repetate, care au un caracter cumulativ. Eficiența în timp este mai mare pe solurile argiloase și mai mică pe solurile nisipoase.

Eficiența gunoiului de grajd, este influențată și de metodele de administrare.

~n principiu se recomand\ ca gunoiul de grajd s\ fie folosit `n doze moderate mai mici [i mai des, decât `n doze mari aplicate la intervale largi de timp, deoarece substan]ele humice din gunoi se degradeaz\ repede.

Când gunoiul de grajd este complet descompus, dozele se mic[oreaz\ `n medie cu 50-65%, fa]\ de cazul când se folose[te `n stare fermentat\.

~n general toate plantele cultivate reac]ioneaz\ favorabil la aplicarea gunoiului de grajd.

~n primul an, gunoiul de grajd este folosit mai bine de c\tre plantele cu perioad\ lung\ de vegeta]ie, - sfecla, cartof, porumb, floarea soarelui, cânep\, varz\, tomate, vi]a de vie, pomii fructiferi.

~n al doilea an de la aplicare, pe solurile fertile, p\ioasele folosesc cel mai bine ac]iunea gunoiului de grajd, iar pe solurile s\race chiar din primul an; grâul de toamn\ utilizând mai bine gunoiul de grajd, decât secara.

~n culturile cu perioad\ lung\ de vegeta]ie, porumb, cartof, gunoiul de grajd poate fi mai pu]in fermentat, `n timp ce la morcov [i p\stârnac, se impune folosirea unui gunoi bine fermentat – mrani]\ - deoarece gunoiul proasp\t sau cel semifermentat favorizeaz\ ramificarea r\d\cinii, depreciind calitatea recoltei.

Eficien]a gunoiului de grajd cre[te, atunci când fertilizarea organic\ se combin\ cu fertilizarea mineral\, `n special cu `ngr\[\mintele fosfatice.

5.8.2.2. Mrani]a sau p\mântul de gr\din

Reprezint\ un gunoi de grajd foarte bine fermentat.

Se prezint\ ca o mas\ p\mântoas\ neagr\, cu aspect gr\un]os afânat, foarte bogat\ `n elemente nutritive asimilabile.

Compozi]ia chimic\ a mrani]ei, la un con]inut de 80% ap\ este `n medie urm\toarea:0,7-2,0% azot, 0,3-1,2% fosfor,0,8-0,9% potasiu, 0,5%

calciu. Mrani]a nu con]ine azot sub form\ amoniacal\, motiv pentru care l\sat\ `n gr\mezi, nu `nregistreaz\ sc\deri de azot.

Se folose[te `n legumicultur\ pentru ob]inerea diferitelor amestecuri de p\mânt `n sectorul de r\sadni]e, la `ngr\[area la cuib a plantelor, la fabricarea ghivecelor nutritive [i granularea `ngr\[\mintelor.

5.8.2.3. Composturile vegetale

Sânt `ngr\[\minte organice care rezult\ din descompunerea diferitelor subproduse de natur\ vegetal\ care se acumuleaz\ `n ferme.

Preg\tirea lor se face `n platforme, `n câmp sau la locul de folosire `n gospod\rie, ce trebuie s\ `ndeplineasc\ acelea[i condi]ii ca [i platforma de gunoi de grajd, cu excep]ia l\]imii care este mai mic\ de 1,3-3 m la baz\ [i ceva mai redus\ `n partea superioar\.

Compostul este un `ngr\[\mânt, cu o compozi]ie chimic\ variabil\ `n func]ie de natura materialelor folosite: 0,15-0,94% N; 0,14-1,20% P_2O_5; 0,3-1,85% K_2O.

Composturile pot fi [i din: rumegu[de lemn, alge marine, din coarde de vi]\ de vie, tescovin\.

Compostul este u `ngr\[\m`nt cu ac]iune rapid\ ce poate fi utilizat la toate culturile, dar mai ales la cele legumicole, `n doze de 3-10 t/ha.

5.8.2.4. Turba

Se prezint\ sub forma unui sediment recent, din diferite resturi vegetale de plante de locuri umede, `n diferite grade de descompunere. Con]ine `n medie 1-3,1% Ntotal, 0,08-0,22% Ptotal, 0,07-0,25% Ktotal.

Pentru a fi folosit\ plantele ce o alc\tuiesc trebuie s\ fie descompuse `n propor]ie de 40-45%. Se poate administra fie direct, fie dup\ compostare, singur\ sau `n amestec cu alte `ngr\[\minte organice [i minerale.

Se utilizeaz\ ca [i gunoiul de grajd `ns\ `n doze duble, eficien]a fiind asem\n\toare cu a acestuia.

5.8.2.5. ~ngr\[\mintele verzi

Sunt culturi vegetale care dezvolt\ `n timp scurt o mas\ vegetal\ bogat\ [i care ajung`nd la un anumit stadiu de vegeta]ie se `ncorporeaz\ `n sol.

Cele mai folosite plante `n acest scop sunt leguminoasele (maz\rea, m\z\richea, bobul, trifoiul ro[u, sulfina) [i unele crucifere (mu[tarul, rapi]a) sau graminee (secara). Aceste plante se pot sem\na singure sau sub form\ de amestecuri de dou\ sau mai multe plante.

Folosirea `ngr\[\mintelor verzi `mbog\]e[te solul cu materie organic\, cre[te rezerva de azot asimilabil, reduce procesele de levigare a elementelor nutritive [i m\re[te eficien]a `ngr\[\mintelor chimice.

Modul de folosire difer\ `n func]ie de clim\, sol [i plant\, put`ndu-se cultiva `n cultur\ pur\ sau ca o cultur\ intermediar\. ~n cultur\ pur\ se cultiv\ leguminoasele, cantitatea de mas\ verde ob]inut\ fiind de 13-20 t/ha, care se `ncorporeaz\ sub brazd\ `n cursul verii. ~n cultur\ intermediar\ se practic\ sistemul de cultur\ ascuns\ (`ngr\[\m`ntul verde se seam\n\ sub o plant\ protectoare) sau cultura dup\ miri[te.

Se recomand\ pe orice tip de sol dar cu deosebire pe cele luvice [i nisipoase.

5.8.3. ~ngr\[\minte organice cu ac]iune slab humifer\

Din aceast\ grup\ fac parte `ngr\[\minte care con]in materie organic\ `n cantitate mic\, iar prin descompunere nu elibereaz\ nuclei fenolici [i benzoici, necesari procesului de formare a humusului [i anume *dejec]iile cu consisten]\ lichid\ [i semilichid\ din complexele de taurine*.

Aceste dejec]ii sunt colectate `n bazine speciale unde pot fi p\strate 4-6 luni. Se aplic\ `nainte de efectuarea ar\turilor sau `n timpul vegeta]iei, `n doze de 30-40 m^3/ha (cereale p\ioase), 60-70 m^3/ha (porumb), 70-80 m^3/ha la sfecla pentru zah\r.

5.8.4. ~ngr\[\minte organice f\r\ ac]iune humifer\

5.8.4.1. Gunoiul de p\s\ri

Provine din dejec]iile p\s\rilor `n amestec cu produsele folosite ca a[ternut pe pardoseal\, constituind un `ngr\[\m`nt cu ac]iune rapid\ [i cu un con]inut aproape dublu de azot, fosfor [i potasiu fa]\ de gunoiul de grajd.

Se poate folosi ca atare prin m\run]ire `n legumicultur\ [i pomicultur\ sau sub forma unei suspensii `n ap\ care se aplic\ `n timpul vegeta]iei la r\saduri.

5.8.4.2. Urina [i mustul de gunoi de grajd

Prin fermentarea gunoiului de grajd rezult\ un lichid denumit must de gunoi de grajd care con]ine `n medie: 0,02-0,04% N, 0,03-0,06% P, 0,04-0,06% K. Urina animalelor din grajd se dirijeaz\ `n bazine special construite con]in`nd `n medie 0,4-1,95% N, P sub form\ de urme [i K 0,4-2,26%.

Urina [i mustul de grajd sunt mai ales `ngr\[\minte azotopotasice put`ndu-se utiliza ca `ngr\[\minte de baz\ sau suplimentare la culturile de cartofi, c`nep\, r\d\cinoase, oleaginoase, legume `n cantit\]i de 5-30 t/ha.

5.8.4.3. Dejec]iile de porcine

~n general, se caracterizeaz\ prin urm\toarele: reac]ie neutr\ spre slab alcalin\, SU 30-35%, Ntotal 0,-0,9%, Ptotal 0,09-0,1%, Ktotal 0,23%.

Dup\ zv`ntare se fermenteaz\ timp de 3-4 luni, dup\ care se aplic\ `n doze de 30-50 m^3/ha.

5.8.4.5. N\molurile [i apele uzate

La noi `n ]ar\ se folosesc n\molurile deshidratate pe paturi de zv`ntare care con]in `n medie: 20-60% s.u. din care 20-40% substan]\ organic\, 1-5% N, 0,5-1% P, 0,5% K, 5-6% Ca.

Se administreaz\ toamna `nainte de efectuarea ar\turilor, `n doze de 20-25 t/ha odat\ la 2-3 ani.

Cap. VI CONTROLUL ST|RII DE FERTILITATE A SOLULUI, MIJLOC DE FOLOSIRE RA}IONAL| A ~NGR|{|MINTELOR

6.1. Testarea stării de fertilitate prin analiza chimică a plantei

Evaluarea stării de fertilitate a solului prin analiza plantei, se bazează pe faptul că, aceasta poate manifesta simptomele unor tulburări de nutriție, determinate de lipsa, insuficiența sau excesul unor elemente nutritive din sol.

Analiza chimică a parților vegetative (frunze, pețiol, nervuri, lăstari tineri, ramuri de un an) poartă denumirea generală de dignoză foliară.

Această metodă definită de promotorii ei ca fiind "succesiunea stărilor chimice stabilite prin analiza frunzei sau a altor organe, la diferite faze ale ciclului vegetativ" dă posibilitatea sesizării gradului de aprovizionare a plantei cu principalele elemente nutritive, N, P, Mg, Ca, S.

Primele încercări pentru transpunerea în practică a diagnozei foliare pe baze științifice s-au făcut la vița de vie, în Franța de Lagatu și Maume (1927); ulterior, metoda s-a folosit pentru numeroase culturi: grâu, porumb, cartof. sfeclă. oleaginoase, legume, pomi, specii forestiere etc.

Reușita diagnozei foliare depinde în principal de trei factori:

- recoltarea corectă a probelor vegetative reprezentative de organe sau țesuturi vegetale pentru analize;
- pregătirea probelor pentru analiză și analiza lor;
- interpretarea datelor de analiză pe baza unor sisteme de referință, alese corect.

6.1.1. Recoltarea probelor vegetative pentru analiză

Această operație constituie etapa hotărâtoare pentru calitatea lucrării de diagnoză foliară.

Metodica recoltării variază după cum plantele sunt: anuale, bienale sau perene.

Deosebit de important este alegerea organului de referință, care trebuie să exprime, media stării de aprovizionare cu elemente nutritive, respectiv nivelul stării de echilibru a elementelor nutritive.

Ca organe de referință se pot lua:

- pețiolul frunzei;
- frunza întreagă de regulă cele ajunse la maturitate;
- nervurile frunzei (nervura mediană);
- tulpina (la plantele erbacee);
- ramurile tinere din anul respectiv;
- lăstari tineri;
- cârcei (la vița de vie, pepeni, castraveți).

Alegerea organului de referință, nu se face la întâmplare, după propria dorință a fiecăruia, ci pentru fiecare specie în parte pe baza studiilor (făcute de numeroși cercetători), s-au stabilit cele mai caracteristice organe vegetative (de referință) pentru diagnoza stării de fertilitate.

Sensibilitatea organelor de referință la una și aceiași specie este diferită față de unele elemente (azot, fosfor, potasiu).

Așa de exemplu la castraveți în timpul înfloritului, pentru aprecierea stării de aprovizionare în azot sunt mai caracteristice determinările făcute pe limb, în timp ce pentru fosfor și potasiu sunt recomandate determinările din pețiol sau tulpini ; la vița de vie , înainte de înflorit este mai caracteristică analiza pețiolului pentru NO_3^- pentru ca după începerea formării boabelor organul reprezentativ să fie limbul.

Un alt aspect important al metodologiei de recoltare îl constituie epoca de recoltare, locul și expoziția pe plantă a organelor recoltate.

Experimental s-a stabilit că începutul perioadei de înflorire reprezintă perioada de relativă stabilitate a compoziției chimice.

Din punct de vedere practic, această fenofază este foarte convenabilă, deoarece este ușor de identificat.

Referitor la organele sau țesuturile vegetale care se recoltează, acestea diferă în raport cu fazele de creștere și de dezvoltare a plantelor.

În fazele tinere de creștere când planta nu prezintă organe diferențiate morfologic, se recoltează pentru analiză întreaga parte aeriană a plantei. În fazele mai avansate de creștere și dezvoltare se recoltează numai anumite organe și îndeosebi frunzele ajunse la stadiul de maturitate recent.

Ridicarea probelor de material vegertativ se face pe unități analitice, ce reprezintă suptafețe de teren cu aceeași uniformitate a reliefului, același tip de sol, agroproductivitate asemănătoare, agrotehnică similară.

Suprafața unităților analitice variază:

- la culturile de câmp între: 0,5 - 25 ha ;
- la pomi și viță de vie între 0,25 - 1,0 ha.

Din fiecare unitate analitică se constituie 2-4 probe medii reprezentative. Pentru constituirea unei probe medii se recoltează probe parțiale din 15 - 20 puncte ale parcelei. În acest scop parcela se parcurge în zig-zag sau pe diagonală, iar în cazul plantațiilor de pomi și viță de vie pe rânduri.

Dacă cultura din parcelă prezintă neuniformități, probele de material vegetal trebuie să se recolteze proporțional din toate microzonele.

Mărimea unei probe medii constituită din plante tinere, este de 500 - 1000 g material vegetal proaspăt. În cazul când se recolteză frunze, mărimea probei variază în funcție de specie: 20 - 50 frunze la porumb; 40 - 50 frunze la sfaclă; 50 - 200 frunze la floarea soarelui; 50 - 100 frunze la pomi; 25 - 30 frunze la vița de vie etc.

6.1.1.1. Recoltarea probelor de material vegetal la pricipalele culturi agricole

Perioada de recoltare, diferă în funcție de specie. Se recoltează în fazele tinere de dezvoltare plante întregi fără rădăcini, iar ulterior în faze mai avansate de creștere, frunze mature, situate într-o anumită zonă a plantei (poziție). În situația când se determină fracțiunile de elemente nutritive (fosfor anorganic, nitrați) se recoltează pețiolul sau nervura principală de la frunze.

6.1.2. Pregătirea probelor de material vegetal pentru analize și analiza lor

Prima operație după aducerea probelor din laborator este verificarea stării de impurificare (a materialului) datorită prafului din aer, particulelor de sol, reziduurilor de pesticide.

Frunzele recoltate de la pomi și legume datorită frecvenței mari de tratamente, se spală prin imersie în apă, mai întâi în apă obișnuită, apoi de 3-4 ori în apă distilată.

Operația de spălare se face într-un cristalizor mare. Timpul de contact cu materialul vegetal trebuie să fie scurt, deoarece unele elemente, cum ar fi K^+, pot difuza ca urmare a faptului că se găsește dominant în frunze sub formă ionică.După spălare, materialul vegetal se sterge prin tamponare cu o cârpă curată, uscată.

Pregătirea materialului vegetal depinde de natura determinărilor:

- probele proaspete se folosesc pentru analiza imediată a componentelor mai puțin stabile, cum ar fi NO_3^-;
- probele uscate se folosesc pentru analiza componentelor mai stabile.

Pregătirea materialului vegetal, în stare proaspătă

După spălarea materialului vegetal cu apă acesta se zvântă prin presare ușoară între coli de hârtie de filtru (sugativă) după care se taie cu o foarfecă sau un cuțit din inox, în porțiuni cât mai mici.

Se omogenizează prin amestecare, după care proba se păstrează la rece în frigider, pentru inactivarea proceselor enzimatice. Se poate păstra și prin înghețare rapidă la -20° C, în recipienți închiși pentru a preveni evaporarea apei.

Pregătirea materialului vegetal în stare uscată

După curățirea de impurități materialul vegetal se taie mărunt cu o foarfecă sau un cuțit din inox , se întinde în strat subțire pe o hârtie de filtru și se usucă la temperatura camerei. Uscarea se continuă apoi la etuvă la maximum 70° C.

După uscare proba care a devenit casantă, se mărunțește prin mojarare și se cerne prin sita de 0,5 - 1,0 mm.

Se trece apoi în borcane de sticlă brună sau în borcane de plastic cu capac și se păstrează la întuneric. Pentru a se evita autooxidarea ambalajelor, pe cât este posibil trebuie să fie pline cu material vergetal, fară să se lase mult spațiu liber.

6.1.3.Analiza materialului vegetal

Pentru testarea stării de fertilitate a sistemului sol-plantă , după nivelul de aprovizionare a plantelor cu elemente nutritive , se folosesc metode cantitative și metode calitative.

Analiza cantitativă (analiza totală) stă la baza diagnozei foliare, prin aceasta stabilindu-se intensitatea și calitatea nutriției sau a altor caracteristici, care dau o imagine asupra stării de aprovizionare cu elemente nutritive.

Principalele determinări care se fac sunt: azotul total, azotul nitric, fosforul total, potasiul total, toate raportate la substanța uscată.

Analizele calitative, au un caracter orientativ și se folosesc în practică pentru verificarea aproximativă a nivelului de aprovizionare cu elelemente nutritive a plantelor.

Se folosesc în acest scop: testul colorimetric al pețiolului, al nervurii mediane, testul colorimetric al sucului celular, testul lichidului rezultat de la plânsul viței de vie.

Testul lichidului rezultat de la plânsul viței de vie

Între compoziția chimică a lichidului rezultat primăvara la plânsul viței de vie și gradul de aprovizionare a solului cu elemente nutritive, exiastă o anumită corelație. Pentru efectuarea testului se procedează astfel:

din parcela de viță de vie se aleg 10 - 15 butuci, iar de la fiecare butuc câte două coarde a 4 - 5 ochi. Vârful coardelor se secționeză cu foarfecele și se introduce în sticluțe de culoare brună îngropate în sol, pentru a fi ferite de soare. Lichidul se colectează în a doua perioadă a plânsului, când intensitatea fenomenului este mai pronunțată. Colectarea se face pe un interval de 24 de ore.

Lichidul colectat se măsoară în volum și se analizează determinându-se: substanța uscată, azotul total, fosforul total și potasiul.

Interpretarea rezultatelor se face după volumul de lichid colectat în decurs de 24 de ore de la o coardă de 4 - 5 ochi:

- 50 ml - foarte bună
- 25 - 50 ml - bună
- 25 - 10 ml - mijlocie
- < 10 ml - slabă

Acest test prezintă avantajul că permite să se ia măsuri de înlăturare a carențelor în elemente nutritive, înainte de intrare a viței de vie în vegetație.

Toate testele folosite în diagnoza foliară, pun în evidență starea de carență, sau de abundență în anumite elemente nutritive, fără însă a stabili și cauza care le determină. În scopul stabilirii cauzelor care determină fenomenele de carență sau exces, se impune efectuarea analizelor de sol.

6.1.4. Interpretarea datelor analitice în diagnoza foliară

Interpretarea datelor analitice obținute în diagnoza foliară, necesită experiență și competență.

La baza metodelor de interpretare, stă relația dintre concentrațiile elementelor în organele vegetative ale plantelor și nivelul recoltei.

Interpretarea rezultatelor analizei cantitative se face față de anumiți indici de referință, funcție de care se stabilește starea de: insuficiență, nivel critic, abundență sau exces.

În situația în care concentrațiile găsite sunt sub, sau peste limita "normală", este necesară precizarea cauzelor care le determină în vederea stabilirii măsurilor ce urmează a fi aplicate pentru corectarea lor.

Principalele modalități de interpretare sunt:

a) după nivelul critic;

b) cu ajutorul curbelor de comparație;

c) prin intermediul diagramelor pentagonale.

a) Interpretarea după nivelul critic

Nivelul critic al unui element nutritiv este dat de concentrația (calculată la substanța uscată) în care acesta trebuie să se găsească într-un anumit țesut sau organ la o anumită fază de vegetație și care corespunde unei corelații optime cu productivitatea plantei. Un conținut mai mic decât nivelul critic duce la scăderea recoltei. El mai poate fi definit ca fiind conținutul minim cerut pentru maximum de recoltă.

Nivelul critic pentru un anumit element, este independent de nivelurile celorlalte elemenete și variază de la o specie la alta, de la o fază de vegetație la alta.

Cunoscând nivelul, găsit la analiză (concentrația) (Na) și nivelul critic (Nc), stabilit pentru specia respectivă, se poate calcula coeficientul de nutriție (Cn) al plantei cu ajutorul relației:

$$Cn = \frac{Na}{Nc} \cdot 100$$

Valorile mari ale coeficientului de nutriție (Cn) indică starea bună de aprovizionare a solului cu elemente nutritive.

b) Interpretarea cu ajutorul curbelor de comparație

Datele analitice obținute prin diagnoza foliară, în diferite etape ale perioadei de vegetație a plantelor, sunt transpuse grafic și comparate față de nivelul critic cunoscut al elemenetelor nutritive.

c) Interpretarea după nutriția globală și echilibrul nutritiv

Pe baza determinării formelor solubile sau totale de azot, forsfor și potasiu se stabilește nutriția globală (Ng). Aceasta este dată de suma celor trei elemente de bază, exprimată în % față de substanța uscată.

De exemplu, prin diagnoza foliară s-a stabilit 3% azot total, 0,5% fosfor total și 1% potasiu total.

Nutriția globală (Ng) este:

Ng = 3% + 0,5% + 1% = 4,5% NPK = 100%

Cota de participare a fiecărui element, se află prin raportarea fiecăruia la suma lor considerată de 100%.

Pentru azotul total cota de participare este:

4,5 . . . . .100%
3,0 x

$$x = \frac{3.100}{4,5} \quad \frac{300}{4,5} = 66,6\%$$

Pentru fosfor, cota de participare este:

4,5 . . . . 100%
0,5 . . . . y

$$y = \frac{0,5 \cdot 100}{4,5} = \frac{50}{4,5} = 11,1\%$$

Pentru potasiu, cota de participare va fi:

4,5 . . . . ………100%
1 . . . . .z

$$z = \frac{100}{4,5} = 22,2\%$$

Intensitatea nutriției este:

66,6% + 11,1% + 22,2% = 100%

Pe baza nutriției global, se stabilește echilibru nutritiv, En.

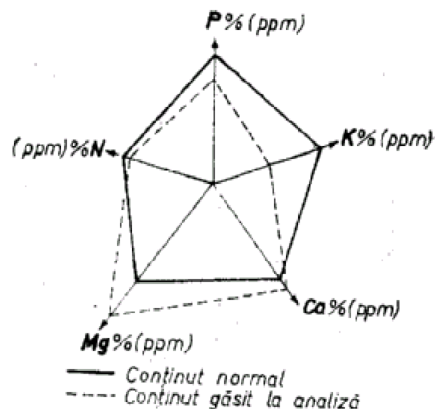
Echilibru nutritiv, se calculează raportând cota procentuală de participare a fiecarui element la nutriția globală (suma N, P, K).

$$En_N = \frac{66,6}{4,5} \cdot 100\ ; \quad En_P = \frac{11,1}{4,5} \cdot 100 \quad En_K = \frac{22,2}{4,5}\ 100$$

Valorile mari ale echilibrului nutritiv, indică cota mare de participare a fiecărui element.

d) Interpretarea cu ajutorul diagramei pentagonale

Pentru urmărirea simultană a relațiilor de interdependență care există între elementele nutritive acumulate în organele plantelor, P. Prevost și N. Ollagnier (1956) au propus diagrama pentagonală de interpretare:



Interpretarea echilibrului nutritiv cu ajutorul diagramei pentagonale

Dintr-un punct central se duc în cinci direcții razele unui cerc pe care se reprezintă apoi conținutul optim în N, P, K, Ca, Mg, exprimat fie în procente (%) sau în ppm.

Punctele reprezentând conținuturile optime se unesc printr-o linie continuă, obținându-se un pentagon cu laturi de lungimi diferite (pentagonul optimului).

Pe razele respective se notează și valorile fiecărui element, găsite la diagnoza foliară, punctele respective unindu-se cu o linie întreruptă.

Se compară pentagonul cu linie întreruptă cu pentagonul optim și se stabilesc elementele nutritive care se află în deficit, optim, sau exces.

6.1.5. Metodele calitative în diagnoza foliară pentru testarea stării de fertilitate

Metodele calitative, au un rol orientativ și se folosesc în practică pentru verificarea aproximativă a nivelului de aprovozionare cu elemente nutritive a plantelor.

6.2. Testarea stării de fertilitate prin analiza chimică a solului; cartarea agrochimică

Testul stării de fertilitate a solului prin analiza chimică, reprezintă un instrument important în acțiunea de evaluare a formelor accesibile ale elementelor nutritive, în vederea corectării echilibrului nutritiv.

Prin cartarea agrochimică, se înțelege delimitarea suprafețelor de teren cu însușiri agrochimice asemănătoare din cadrul unei ferme sau unități agricole de producție, stabilirea indicilor agrochimici care caracterizează starea de fertilitate a terenurilor respective, întocmirea cartogramelor sau hărților agrochimice și elaborarea planurilor de fertilizare și amendare a solurilor, care să asigure menținerea sau sporirea treptată a fertilității.

Astfel de studii agrochimice se execută, pentru toate unitățile agricole de către, Oficiile județene de studii pedologice și agrochimice (O.J.S.P.A.) ca-și desfășoară activitatea pe baza unui plan anual și de perspectivă.

Cap. VII PRINCIPIILE FOLOSIRII RATIONALE ȘI ECONOMICE A INGRAȘĂMINTELOR

Stabilirea unui sistem rațional de fertilizare în scopul asigurării unei aprovizionări favorabile a plantelor cu elementele nutritive necesare, impune cunoașterea de către specialistul agronom sau horticultor a următoarelor aspecte:

- particularitățile asolamentului și rotației culturilor;
- caracteristicile biologice ale nutriției plantelor din asolament în raport cu specia, soiul, hibridul, vârsta, durata perioadei de vegetație, etc.
- însușirile solului ;
- condițiile climatice ;
- compoziția și caracteristicile sortimentului de îngrășăminte ;
- măsurile organizatorice și economice care să permită realizarea parametrilor stabiliți prin sistemul de îngrășare.
- stabilirea dozelor optime economice.

7.1. Stabilirea dozelor de îngrășăminte organice

Îngrășămintele organice, ca urmare a conținutului lor în elemente nutritive asimilabile, precum și a efectului lor ameliorativ, prezintă o mare importanță în elaborarea sistemului de fertilizare.

Ca urmare a faptului, că nu toate unitățile dispun de cantitățile necesare de îngrășăminte organice necesare pentru a fertiliza întreaga suprafață, este necesar să se stabilească o prioritate a culturilor pentru fertilizarea organică, precum și dozele optime de îngrășăminte organice care trebuiesc aplicate.

La stabilirea priorităților se vor avea în vedere următoarele aspecte:

- îngrășămintele organice sunt mai bine valorificate de:
  - culturile perene de plante, decât de cele anuale;
  - de culturile de prășitoare (plante tehnice, legume) decât de cele care se seamănă în rânduri dese ;
  - de culturile anuale cu perioadă de vegetație mai lungă (porumb), decât de cele cu perioadă scurtă (cereale păioase).

Ca urmare a acestui fapt, culturile au fost grupate în cinci clase, privind prioritatea la fertilizare organică: clasa 0-100; 101-200; 201-300; 301-400; 401-500 în ordinea scăderii priorității.

În prima clasă 0 -100, cu prioritatea cea mai mare, sunt incluse legumele și florile cultivate în sere și solarii, iar în ultima clasă (401-500), sunt grupate culturile anuale de câmp, care valorifică mai slab efectul direct al gunoiului, dar care dau rezultate bune pe solurile fertilizate organic anterior (la cultura premergătoare :grâu de toamnă, secară, ovăz, in, cânepă, etc.).

7.1.1 Calculul dozelor de îngrășăminte organice

Normele (dozele) de aplicare periodică în sol a îngrășămintelor organice se stabilesc în funcție de :

- conținutul solului în humus;
- gradul de saturație în baze ;
- conținutul de argilă din stratul arabil sau desfundat al solului;
- conținutul total de azot din îngrășămîntul organic;
- recolta scontată.

Relația generală de calcul care cuantifică toate aceste elemente este:

$$NÎO, t/ha = \left(a + \frac{a}{IN} \right) \left(1,45 - \frac{8}{A\%} \right) \left(\frac{R_s}{b} \right) \left(\frac{0,45}{N_t} \right)$$

în care :

IN = indicele de azot al solului ($IN = \frac{Humus \times V\%}{100}$) din stratul arabil .

A = conținutul de argilă , din sol.(%).

R_S = recolta scontată a se obține, t / ha.

N_t = conținutul total de azot din îngrășământul organic, exprimat în % din masa umedă a îngrășământului .

a ,b = coeficienți stabiliți experimental pentru culturi și grupe de culturi (de exemplu: porumb boabe a=4, b=12,5; cartof a=4, b=45; tomate a=18, b=30; pomi fructiferi a=20, b=20; viță de vie a=18, b=12;).

În cazul în care, se folosește ca îngrășământ organic, urina, mustul de platformă precum și alte îngrășăminte lichide, al căror conținut de azot mineral se cunoaște, relația de calcul este următoarea :

$$NÎO, t/ha = \left(a + \frac{a}{IN} \right) \left(1,45 - \frac{8}{A} \right) \left(\frac{R_s}{b} \right) \left(\frac{0,135}{N_t} \right)$$

Intervalul optim de timp (IOT) în ani, între două fertilizări cu îngrășăminte organice naturale, pe același teren, se mărește proporțional cu indicele de azot al solului :

IOT = 1+IN

În situația în care îngrășămintele organice, din considerent economice se impune a fi aplicate anual (cazul marelor complexe zootehnice), normele anuale de aplicare (NIO_a), se stabilesc cu ajutorul relației:

$NÎO_a$, t / ha = DOEN / 3,3 N_0 + 10 N_{min}

în care:

DOEN = doza optimă economică de azot din îngrășăminte naturale și chimice , necesară pentru formarea recoltei scontate (R_s), pe terenul în cauză.

N_0=cantitatea de azot legat în substanțe organice din îngrășământ %

$N_0 = N_t - N_{min}$

N_{min} = conținutul de azot mineral ($N- NH_4^+ + N - NO_3^-$) din îngrășămintul natural (%)

Pe aceste terenuri fertilizate anual cu îngrășăminte naturale, se aplică în completare îngrășăminte chimice , numai în cazul în care produsul $NÎO_a$x(3,3 N_o + 10 N_{min}) , este mai mic decât DOEN , cantitatea de azot din îngrășămintele chimice, trebuind precizate și în funcție de azotul mineral din profilul solului la desprimăvărare.

7.1.2. Evaluarea aportului de substanțe nutritive eficiente (N,P_2O_5 și K_2O prin fertilizarea organică

Ca urmare a fertilizării organice , solul se îmbogățește în elemente nutritive, în forme asimilabile .

În raport cu compoziția chimică și cu frecvența aplicării , îngrășămintele organice participă în măsură importantă la aprovizionarea și circuitul elementelor nutritive în sistemul sol - plantă.

Aportul de azot, fosfor și potasiu realizat de îngrășămintele organice se impune a fi cunoscut , în vederea stabilirii dozelor de îngrășăminte minerale.

Evaluarea cantităților de azot , fosfor și potasiu în forme asimilabile aduse în sol , odată cu îngrășămintele organice se estimează cu ajutorul relațiilor:

$$N_{în}^{ef}\text{ , kg N / ha} = \sum_{t=1}^{t=3} NÎO \times N_{în}^{o} \times (0,6 + 2,7 / t) + 10\, N_{în}^{min}$$

$$P_{în}^{ef}\text{ , kg } P_2O_5\text{ / ha} = \sum_{t=1}^{t=3} NÎO \times P_{îN} \times (0,6 + 2,5 / t)$$

$$K_{în}^{ef}\text{ , kg } K_2O\text{ / ha} = \sum_{t=1}^{t=3} NÎO \times K_{îN} \times 5,0 / t$$

în care :

NÎO = normele de îngrășăminte organice aplicate (t / ha) .

$N_{îN}^{O}$, $P_{îN}$, $K_{îN}$ = conținuturile (%) de azot organic , fosfor și potasiu , din îngrășămintele naturale aplicate ;

$N_{îN}^{min}$ = conținutul de azot mineral din îngrășământul natural în anul aplicării în sol .

t = timpul (1-3 ani) .

În general , efectul îngrășămintelor organice (gunoi de grajd) ca sursă de substanțe minerale , se apreciază în sol după circa 3 ani . Efectul nămolurilor din crescătoriile de porci și păsări , ca sursă de azot se epuizeză în primul an de aplicare .

Dacă o cultură urmează după o leguminoasă , se impune a se ține seama în calcularea dozelor de azot , de cantitatea de azot eficient al culturilor leguminoase , care au ocupat terenul .

$$N_L^{ef} = R_L \times N_{rs}^{s} \times (0,8 / t - 0,15)$$

în care :

N_L^{ef} = azotul eficient al culturilor de leguminoase .

R_L = recolta obținută la culturile leguminoase pe toată durata de timp cât a ocupat terenul , t / ha .

N_{rs}^{s} = aportul specific de azot legat biologic , rămas în sol ,

N_{rs}^{s} este de : 20 kg N / t de soia ; 25 kg N/ t de mazăre ; 35 kg N / t de fasole ; 6 kg N / t de fân , lucernă ,și trifoi; 3 kg N/t de fân borceag de toamnă și 2,5 kg N/t fân borceag de primăvară.

Aceste cantități de elemente nutritive , introduse în sol în urma fertilizării organice se scad , din dozele optime economice de îngrășăminte chimice , rezultînd cantitățile de elemente nutritive ce trebuiesc completate prin fertilizarea minerală , în scopul obținerii recoltelor scontante .

7.2.Stabilirea dozelor de îngrășăminte chimice , produse industrial

Îngrășămintele chimice se aplică cu scopul de a completa cantitățile de elemente nutritive , pe care plantele le pot lua din sol , din îngrășăminte organice din compușii azotului rezultați pe cale biologică , pînă la necesarul optim pentru formarea recoltelor scontate , cantitativ și calitativ precum și pentru menținerea și sporirea fertilității solului .

Una din modalitățile de creștere a eficienței îngrășămintelor o reprezintă aplicarea acestora în doze optime din punct de vedere economic (D O E) sau în doze optime experimentale (D O Exp) .

Prin aplicarea îngrășămintelor la nivelul D O E , se obține reducerea consumurilor specifice de îngrășăminte pe unitatea de recoltă în condițiile maximizării profitului la hectar ,fapt ce influiențează pozitiv fertilitatea

solului , reducînd în același timp riscul de poluare a acestuia , a apelor de suprafață și freatice cu reziduuri de îngrășăminte .

Dozele optime experimentale (D O Exp) , asigură obținerea unor producții ridicate și de calitate , în condițiile păstrării unei stări fiziologice și fitosanitare optime a plantelor , în cazul culturilor cu tehnologii scumpe de producție , la care costul îngrășămintelor și aplicarea lor , reprezintă o cotă redusă (sub 10%) din totalul cheltuielilor de producție .

Atât DOE cât și DOExp , se impun a fi corelate cu nivelul recoltelor scontate (R_s) și cu însușirile agrochimice ale solurilor .

Aceste doze de îngrășăminte chimice (DOE , DOExp) tind să crească odată cu nivelul recoltelor , după curbe care au tendința de plafonare la nivele foarte ridicate ale recoltei scontate (R_S) .

Raportate la tona de recoltă, consumurile de îngrășăminte scad treptat, pe măsură ce crește recolta. De asemenea dozele de îngrășământ scad treptat, pe măsură ce se îmbunătățește starea de aprovizionare a solului cu substanțe nutritive, reflectată prin indicii agrochimici.

Scăderea dozelor de îngrășăminte, necesare pentru obținerea unui nivel dat al recoltei scontate (R_s) pe măsură ce cresc conținuturile de substanțe nutritive mobile din sol, se explică prin relațiile de interdependență care există între plantă - sol - îngrășământ

Expresia generală a acestor relații de interdependență a constituit "legea acțiunii factorilor de vegetație", formulată de Alfred Mitscherlich (1905) conform căreia "recolta este o rezultantă a tuturor factorilor și condițiilor de vegetație, fiecare din aceștia exercitând asupra plantelor o înfluență cu atât mai mare cu cât prezența lor în sol este mai redusă".

În deplin consens cu această lege, pentru acțiunea exercitată de îngrășămintele chimice asupra plantelor, ca factori trofici, B. Baule (1918) a propus următorul model matematic:

$$R = R_m[\,(1- e^{-C_N(N_s+N_î)})\,(1 - e^{-C_f(P_s+P_î)})\,(1- e^{-C_k(K_s+K_î)})]$$

în care:

R = reprezintă o recoltă oarecare , kg / ha .

R_m = recolta maximă care se poate obține când factorii de vegetație se afiă în optim tehnic .

e = baza logaritmilor naturali (e = 2,718 ...)

C_N , C_f , C_k = coeficienții de acțiune ai azotului , fosforului și potasiului din rezervele existente în sol și din îngrășămintele aplicate

N_s , P_S , K_s = cantitățile de N , P_2O_5 , K_2O în kg / ha , pe care cultura le poate obține din rezervele existente în sol , variabile cu însușirile agrochimice .

$N_î$, $P_î$, $K_î$ = cantitățile de azot , fosfor și potasiu , introduse în sol odată cu aplicarea îngrășămintelor (kg / ha) .

Coeficienții de acțiune (C_n , C_f , C_k) se stabilesc pentru fiecare element nutritiv , plantă de cultură și loc experimental, pe baza rezultatelor de producție

$$C_a = \frac{\log R_m - \log (R_m - R)}{E_s + E_î}$$

în care :

C_e = coeficientul de acțiune a elementului nutritiv (C_n ,C_f , C_k) .

R_m = recolta maximă care se obține când factorii de vegetație se aflǎ în
optim tehnic .

R = o recoltă oarecare;

E_s = aportul eficient de substanțe nutritive din sol , stabilit pe baza datelor analizelor agrochimice (kg / ha);

$E_î$ = cantitatea de element nutritiv administrată în sol , sub formă de îngrășământ (kg / ha) .

Evaluarea aportului eficient de elemente asimilabile din rezervele existente în sol (E_s) , poate fi calculată cu ajutorul următoarelor ecuații de regresii :

E_s în kg N , P_2O_5 , K_2O / ha = $a + b\,(IA) - c\,(IA)^2 + d \times R_s$

E_s în kg N , P_2O_5 și K_2O / ha = $a\,(1 - 10^{-cIA}) + d \times R_s$

E_s în kg N , P_2O_5 , K_2O / ha = $a - \frac{b}{IA} + d \times R_s$,

E_s în kg N , P_2O_5 , K_2O / ha = $d \times R_s$

în care :

a , b , c , d , = sunt parametrii regresiei coeficienților de acțiune C_a , față

de recolta scontată R_s , determinați experimental .

IA = indicii agrochimici ai solului exprimați cantitativ la hectar , respectiv: IN= pentru estimarea azotului; P_{AL} în ppm P, pentru estimarea fosforului; K_{AL} în ppm K , pentru estimarea potasiului;R_s = recolta scontată kg / ha .

Ultimul termen (d. R_s) al acestei regresii , majorează aporturile E_s din sol în funcție de gradul de favorabilitate generală a factorilor și condițiilor de vegetație a cărui rezultantă este R_s .

Dozele optim economice de substanțe nutritive din îngrășămintele chimice produse industrial , care urmează a fi aplicate în scopul completării surselor naturale , se calculează cu ajutorul relației :

$$DOE,\ kg\ s.a.\ ha\ (N, P_2O_5\ K_2O) = \frac{\log[\,2{,}3 \times C_e \times R_S \times \frac{VUR_P + VUR_S}{CUÎ}\,]}{C_e} - (E_S + E_o^{ef})$$

în care :

C_e = coeficientul de acțiune al substanțelor nutritive , asupra recoltelor , determinat prin experimentare în câmp .

R_S = recolta scontată a se obține , kg / ha.

VUR_P și VUR_S = valorile unitare (prețurile) ale produselor vegetale primare (p) și secundare (s) , lei / kg . Acești parametriireflectă conjuctura economică.

CUÎ = îngrășămintelor pe unitatea de substanță activă , lei / kg s.a.

E_S = aportul eficient de substanțe nutritive din sol , stabilit pe baza datelor de analiză agrochimică .

E_o^{ef} = aportul eficient de substanțe nutritive din îngrășămintele nutritive

organice aplicate , pe teren în ultimii 3 ani plus aportul eficient al culturilor leguminoase care au ocupat terenul în ultimii 3 ani.

În situația în care cantitățile de îngrășăminte , sunt mai mici decât necesarul optim economic al fermei (calculat) , stabilirea priorităților defertilizare a culturilor cu DOE , poate fi făcută cu ajutorul unor indici de optimizare (IO) care rezultă la calcularea DOE și anume :

$$ION = \log\,(\,2{,}3 \times C_N \times R_S \times \frac{VUR_P + VUR_S}{CUN}\,) - C_N \times N_S$$

$$IOP = \log\,(\,2{,}3 \times C_P \times R_S \times \frac{VUR_P + VUR_S}{\quad}\,) - C_P \times P_S$$

$$IOK = \log \left(2{,}3 \times C_K \times R_S \times \frac{\dfrac{CUP}{VUR_P + VUR_S}}{CUK} \right) - C_K \times K_S$$

Acești indici de optimizare , se stabilesc , pentru fiecare cultură și pentru fiecare tarla în parte , după care se face suma ($\sum$ 10) , pe culturi și tarlale .

$$\sum IO = ION + IOP + IOK$$

Dat fiind relația strânsă a acestor indici cu profitul net la hectar (VNT) și profitul net specific (VNS) care revine la 1 leu cheltuit pe îngrășăminte , este posibilă înscrierea culturilor și tarlalelor într-un șir de priorități la fertilizare .

În acest sens , existentul de îngrășăminte din unitate va fi administrat pe culturi , sole și tarlale , în ordinea scăderii sumei indicilor de optimizare ($\sum$IO),acest lucru mărind probabilitatea obținerii unei eficiențe economice maxime prin fertilizare cu doze optime economic (DOE) .

7.2.1. Stabilirea dozelor optime experimental de îngrășăminte (DOExp)

Pentru plantațiile viticole , pomicole , legume cultivate în câmp , plante medicinale și aromatice , stabilirea dozelor de îngrășăminte se face la nivelul optimului experimental .

În acest sens , se pot folosi modele matematice ;

$$DOExp, \text{ de } N, P_2O_5, K_2O \text{ kg / ha} = A \left(1 - 10^{-c \times R_S} \right) \left(a + \frac{b}{IA} \right)$$

în cazul în care se prevede recolta scontată (R_S) ; și

$$DOExp, \text{ de } N, P_2O_5, K_2O \text{ kg / ha} = f + \frac{g}{IA}$$

pentru cultura la care nu se prevede recolta R_S, în care :

A = reprezintă o limită superioară spre care tinde DOExp , în cazul unor nivele foarte ridicate de R_S .

a , b , c , f , g = parametrii regresiilor stabiliți pe cale experimentală

IA = indici agrochimici care caracterizează starea de fertilitate a solului, respectiv indicele de azot (IN), conținutul în fosfor mobil (P_{AL}) , conținutul în potasiu accesibil plantelor (K_{AL}) .

La plantațiile pomicole și viticole , când există date de diagnoză foliară , doza optim experimentală calculată (DOExp) , se corectează cu factorul de corecție al diagnosticului foliar FCDF din anul precedent sau din anul curent dacă recomandările vizează anul viitor .

$$FCDF = 1{,}5 - h \times E_f - i \times E_f^3 .$$

în care :

E_f = conținutul în frunze ,al elementului respectiv (azot , fosfor , potasiu)

h și i = parametrii determinați experimental

În această situație relația de calcul are următoarea formă;

$$DOExp\ N, P_2O_5, K_2O \text{ kg /ha} = A \left(1-10^{-c \times R_S} \right) \left(a + \frac{b}{IA} \right) \left(1{,}5 - h \times E_f - i \times E_f^3 \right)$$

Acest factor de corecție al diagnozei foliare , poate reduce la zero , necesitatea aplicării de îngrășăminte atunci când elementul în cauză (E_f) ,

este conținut în frunze în concentrații cu mult peste cele stabilite experimental ca fiind normale .

La concentrații considerate normale , FCDF , are valori apropiate de 1 (unu) , în timp ce la concentrații ale elementului nutritiv (E) , cu mult sub cele considerate normale , FCDF , ajunge la 1,3- 1,4 , mărind astfel corespunzător DOExp , de îngrășăminte .

7.2.2. Stabilirea dozelor optime științific de microelemente (DOȘ *)*

Îngrășămintele cu microelemente se aplică periodic , în scopul prevenirii unor carențe sau dereglări de nutriție la plante . Importanță deosebită pentru țara noastră , prezintă microelementele cu bar , zinc și molibden .

Procedeul de aplicare al acestor microelemente , poate fi :

- preventiv , prin aplicarea lor la sol odată pentru mai mulți ani (de obicei 5 ani),sau curativ , prin stropirea plantelor cu soluții de săruri sau de complexe organo-minerale ale microelementelor:

pentru bor :

$$\text{DOȘ de B , kg/ha} = (3-3^{a \times b})\left(b- \frac{b}{A_g}\right)\left(d- \frac{e}{DOEN}\right)$$

unde :

a , b , c , d , și e = parametrii regresiilor stabiliți experimental .

B = conținutul solului în Bor hidrosolubil (ppm).

A_g% = conținutul în argilă a stratului arabil de sol .

DOEN = doza optimă economică de azot ce urmează a fi aplicată .

În general , dozele de bor , pentru aplicări preventive în sol , sunt cuprinse între 0 și 3 kg B element /ha .

pentru molibden :

Normarea necesarului de molibden a fi administrat la culturile susceptibile de carență , se calculează cu ajutorul relației :

$$\text{DOȘ de } M_O \text{ , kg/ha} = \left(\frac{10^{-IM_o}}{10^{-62} + 10^{-IM_o}}\right)\left(b - \frac{c}{A_g}\right)\left(d - \frac{e}{DOEN}\right)$$

unde :

IM_O = este indicele sau cifra de molibden al solului

$Im_o = pH_{(Kcl)} + 10\ M_O$ ppm

b , c , d și e = parametrii determinați experimental .

A_g = conținutul de argilă al solului (%) .

DOEN = doza optim economică de azot ce urmează a fi aplicată .

Dozele sunt cuprinse între 0 și 1,0 kg molibden element la hectar , în funcție de IM_O , argilozitatea solului și cantitatea de îngrășăminte cu azot aplicată .

pentru zinc :

Calcularea necesarului de zinc pentru tratamentele preventive se face cu ajutorul relațiilor :

$$\text{DOȘ , Zn kg/ha} = 10 - 10^{a\ IRPM}$$

pentru cernoziomurile formate pe loess din estul și sud-estul țării , pe care încă nu s-au administrat aceste îngrășăminte și nu s-a determinat direct zincul mobil, în care :

a = parametru determinat experimental

IRPM = indicele reacției fosfați mobili

90 - 10 pH

IRPM = -------------------
P_{AL}
DOȘ de Zn , kg / ha = 10 -$10^{b\ ICZn}$
pentru toate celelalte soluri , în care :
b = parametru determinat experimental .
ICZn = indicele carenței de zinc

$$ICZn = \frac{Zn \times FR \times 100}{P_{AL}}$$

Aceste două , relații limitează dozele de zinc, la maximum 9,0 kg la hectar .

TEST AUTOCONTROL:

1. **Enumerați îngrășămintele chimice cu azot și detaliați modul lor de folosință:**

2. **Grupați îngrășămintele chimice cu fosfor după gradul de accesibilitate pentru plante:**

3. **Enunțați metodele de obținere a îngrășămintelor chimice potasice:**

4. **Descrieți rolul macroelementelor de ordin secundar în nutriția plantelor:**

5. **Definiți cloroza fero-calcică și enumerați măsurile de prevenire și combatere a acesteia:**

6. **Avantajele, nomenclatura și posibilitățile de utilizare ale îngrășămintelor chimice complexe sunt:**

7. **Gunoiul de grajd: fazele fermentației și utilizare.**

8. **Testarea stării de fertilitate a solului prin analiza chimică a plantei: etape.**

9. **Calculul dozelor de îngrășăminte organice:**

10. **Stabilirea dozelorde îngrășăminte chimice**